

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI UPLATNĚNÍ METAMASTKU

POSSIBILITIES OF APPLICATION OF META-TALC

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jakub Fridrich

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1061/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Jakub Fridrich**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Možnosti uplatnění metamastku

Zadání bakalářské práce:

Metamastek je zcela nový materiál, který byl v roce 2014–15 vyvinutý v CMV na FCH VUT v Brně. Protože je tento materiál nový, není ještě známo jeho efektivní využití. Z toho důvodu se tato bakalářská práce bude zabývat hledáním a testováním možností uplatnění metamastku.

Termín odevzdání bakalářské práce: 26.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Jakub Fridrich
student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce je studium fyzikálních a chemických vlastností metamastku. Jedná se o delaminovanou a dehydroxylovanou mastkovou surovinu, která byla teprve nedávno připravena a popsána na FCH VUT v Brně ve spolupráci s CMV (Centrum materiálového výzkumu). K nalezení vhodného využití tohoto mladého materiálu směřuje i tato bakalářská práce. Testovanými vlastnostmi jsou velikost částic, měrný povrch, objemová hmotnost, sorpční kapacita a kationtová výměnná kapacita.

ABSTRACT

The aim of this bachelor thesis is study of physical and chemical properties of metatale. Metatale is delaminated and dehydroxylated form of talc which was earlier prepared and described on FCH BUT in cooperation with MRC (Material Research Center). This thesis is part of the way to find suitable use for this newly found material and it takes on proposing forms of use. Tested attributes are particle size, particle surface, volumetric mass, sorption and cation exchange capacity.

KLÍČOVÁ SLOVA

Metamastek, mastek, fylosilikáty, sloučeniny soustavy $\text{SiO}_2\text{-MgO}$.

KEYWORDS

Metatale, talc, phyllosilicates, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ compounds.

FRIDRICH, J. Možnosti uplatnění metamastku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 44 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu práce, Tomáši Opravilovi, Ph.D., který byl velmi nápomocný při rozebírání naměřených dat. Dále děkuji svému konzultantovi, Ing. Janu Bednárkovi, který mi byl asistencí během experimentů a poradou při pochopení chování silikátů jako takových. V neposlední řadě ještě děkuji Evě Bartoníčkové, Ph.D., Jaromíru Pořízkovi, Ph.D., Tomáši Solnému, Ph.D. a Ing. Janu Hajzlarovi za pomoc s měřeními na jimi obsluhovanými zařízeními pro různé analýzy.

OBSAH

1	Úvod.....	6
2	Teoretická část	7
2.1	Úvod do chemie silikátů	7
2.1.1	Silikáty v mineralogii	7
2.1.2	Srovnání organické chemie a chemie silikátů	8
2.1.3	Oxid křemičitý (SiO_2)	8
2.1.4	Další dělení silikátů	9
2.2	Fylosilikáty	10
2.2.1	Tetraedrická vrstva	10
2.2.2	Oktaedrická vrstva.....	11
2.2.3	Vrstvení fylosilikátů	12
2.3	Soustava MgO-SiO_2	14
2.3.1	Periklas – MgO	14
2.3.2	Fázové přeměny v rámci soustavy $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$	14
2.3.3	Stabilita fází (polymorfů) $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$	15
2.4	Mastek a metamastek.....	16
2.4.1	Mastek	16
2.4.2	Metamastek	18
3	Experimentální část.....	20
3.1	Seznam použitých chemikálií	20
3.2	Příprava metamastku	20
3.2.1	Attritor	20
3.2.2	Mletí mastku.....	21
3.2.3	Termogravimetrická analýza	22
3.2.4	Diferenční termická analýza (DTA).....	22
3.2.5	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	23
3.3	Měření objemové hmotnosti	24
3.3.1	Postup stanovení:.....	24
3.4	Analýza velikosti částic	25
3.5	Stanovení měrného povrchu částic metodou BET.....	26
3.6	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	27
3.7	Stanovení sorpční kapacity	28
3.7.1	Standardizace HCl :.....	28
3.7.2	Standardizace NaOH :	28
3.7.3	Stanovení sorpční kapacity:.....	28
3.8	Stanovení kationtové výměnné kapacity	29

3.8.1	Postup stanovení:.....	29
3.8.2	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	29
4	Výsledky a diskuze	31
4.1	Příprava metamastku mletím	31
4.2	Vliv mletí na strukturu materiálu.....	34
4.3	Vliv mletí na velikost částic	36
4.4	Vliv mletí na měrný povrch částic.....	37
4.5	Vliv mletí na objemovou hmotnost	38
4.6	Vliv mletí na sorpční kapacitu materiálu.....	39
5	Závěr	40
6	Seznam použitých zdrojů	41
7	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	44
	Přílohy	45

1 Úvod

Delaminovaná a dehydroxylovaná mastková surovina, metamastek, je materiál, jehož postup přípravy patentovalo Vysoké učení technické v Brně v roce 2014 v návaznosti na výzkum Fakulty chemické (FCH) ve spolupráci s Centrem materiálového výzkumu (CMV). Předpona „meta“ pro triviální název vychází z analogie k metakaolinu, který je rovněž oproti kaolinu rentgenoamorfní, bez krystalické struktury, a neobsahuje chemicky vázané molekuly vody – dehydroxylovaný. [1]

Mastek jako takový je hořečnato-křemičitý materiál s molekulou vody v krystalické mřížce v poměru 1 : 3 : 4 (voda : oxid hořečnatý : oxid křemičitý). Kaolin obsahuje vázanou vodu v poměru 2 : 2 : 1 (voda : oxid křemičitý : oxid hlinitý). Aby došlo k extrakci vody z kaolinu stačí materiál podrobit tzv. kalcinaci (tepelnému zpracování). Při zahřátí kaolinu dochází již od teploty 400–700 °C k oddělení obou molekul vody a vzniká metakaolin.

U mastku je třeba vyšší teploty, aby došlo k odloučení chemicky vázané vody. Avšak při teplotě 830 °C dochází k rekrystalizaci mastku na mnohem tvrdší a stabilnější enstatit. Proto bylo třeba najít jiný postup, jak sloučeninu dehydroxylovat bez zpětné rekrystalizace. Toho bylo dosaženo tím, že mastek byl podroben mletí, kde došlo ke ztrátě krystalického charakteru a uvolnění vody, z krystalických struktur. Ta byla následně adsorbována na povrch již amorfního mastku.

Protože došlo ke změně podstaty vázání vody, z chemické vazby na fyzikální interakci, je následně možné vodu oddělit odpařením v peci do teploty 830 °C bez nežádoucího přechodu na enstatit.

Tato práce se zaměřuje na seznámení s chemií silikátů a zasazení mastku do jejího kontextu. Dále také budou srovnány mastek a metamastek a představeny doposud získané informace o metamastku. V praktické části pak budou představeny postupy pro měření zvolených vlastností a následné vyhodnocení jejich provedení.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Pro zkoumání vlastností metamastku a jejich interpretaci je třeba nejdříve se seznámit s tím, do jaké skupiny materiálů patří, a obeznámit se blíže s celou problematikou silikátů. Proto se teoretická část této bakalářské práce bude zabývat zasazením mastku, popř. metamastku do kontextu silikátů. „*Údaje o chování základních látek a surovin (míněno silikátů; pozn. JF) nejsou vždy jednoznačné, protože jejich vlastnosti závisejí také na krystalické struktuře, velikosti a tvaru krystalů a příměsi doprovodných složek*“ [2]

2.1 Úvod do chemie silikátů

Technologie silikátů a technologie anorganických pojiv jsou vědní chemické obory, které se zabývají zkoumáním přírodních surovinami. Hlavními surovinami jsou křemen, křemičitany, resp. hlinitokřemičitany, kyslíkaté sloučeniny křemíku, resp. hliníku a křemíku. Silikáty a anorganická pojiva jsou nejstarší materiály, které lidstvo začalo využívat. První výrobky z keramiky jsou datovány už od roku 24 000 př. Kr. a nálezy skla se objevují v Egyptě z období 8 000 př. Kr. [3] [2]

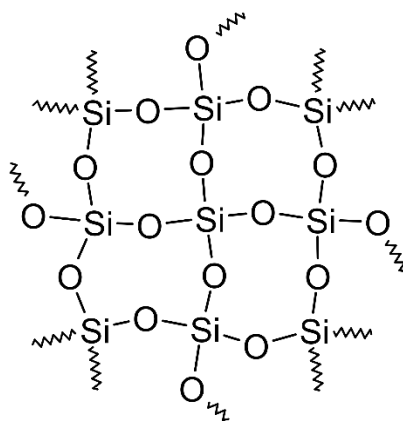
2.1.1 Silikáty v mineralogii

V rámci systematického dělení mineralogie se rozlišují minerály na základě struktury a prvkového složení na následujících devět kategorií/tříd: [4]

1. čisté prvky a příbuzné nerosty,
2. sulfidy a příbuzné sloučeniny (odvozené od dalších prvků 16. skupiny PTP),
3. halogenidy,
4. oxidy a hydroxidy,
5. boritany, uhličitany a dusičnany,
6. sírany s příbuzné sloučeniny (odvozené od dalších prvků 16. skupiny PTP.),
7. fosforečnany, arzeničnany a vanadičnany,
8. křemičitany, jinak také silikáty,
9. organické minerály.

Osmá třída, křemičitany, je nejrozšířenější z výše zmíněných kategorií v zemské kůře. Křemík samotný tvoří okolo 28 % veškeré zemské kůry a ze všech prvků obsažených v zemské kůře tak zaujímá 2. místo; na prvním místě je kyslík, který je obsažen cca 47 %.

Uvedené dva prvky spolu tvoří v základní podobě SiO_2 . V přírodě se však objevuje ve formě tetraedru $[\text{SiO}_4]^{4-}$; tyto tetraedry pak za společného sdílení jednoho kyslíkového atomu vytváří větší a komplexnější struktury (Obr. 1).



Obr. 1: Náhled struktury křemičitého materiálu [5]

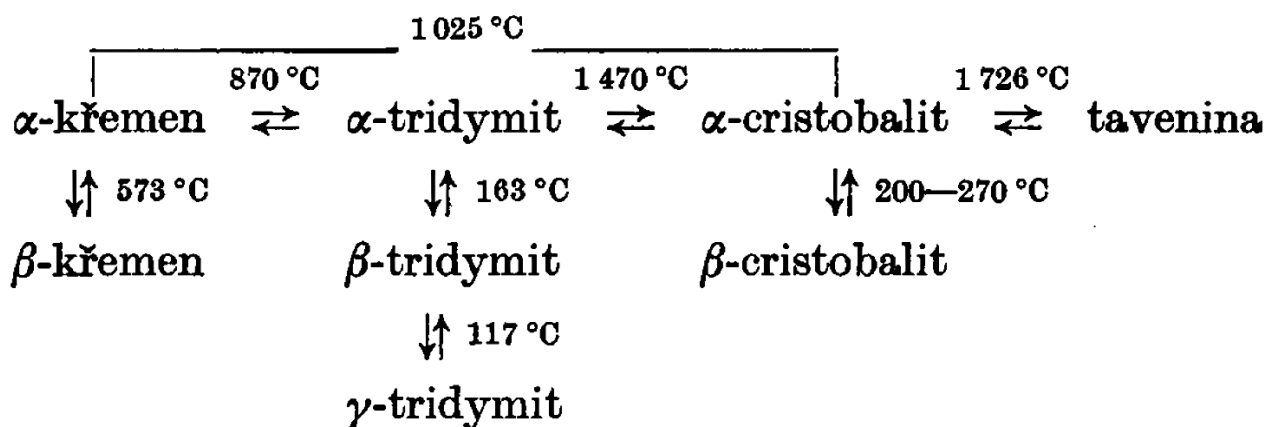
2.1.2 Srovnání organické chemie a chemie silikátů

Při pohledu na atomové složení silikátů můžeme mluvit o analogii s organickou chemií. Oba uvedené obory jsou založeny na sloučeninách prvků 4. skupiny PTP (uhlík (C) – organická chemie, křemík (Si) – silikáty). Tento aspekt pak znamená, že jak C, tak Si mají ve své valenční vrstvě stejný počet elektronů, což vede k podobným vlastnostem jejich sloučenin:

- možný vznik homologických řad s H, tj. uhlovodíky a silany
- tvrdost nerostů – v rámci Mohsovy stupnice jsou jedny z nejtvrdších materiálů právě Si (křemen a topaz), resp. C (diamant)
- schopnost tvořit dlouhé řetězce – sloučeniny atomů C vytvářejí polymery; u sloučenin atomů Si se mluví o tzv. geopolymerech [6]. Zásadním rozdílem těchto řetězců je ten, že z důvodů nižší elektronegativity atomů Si jsou geopolymerní řetězce slabší.

2.1.3 Oxid křemičitý (SiO_2)

SiO_2 je v přírodním stavu bílá krystalická látka, nejčastěji se vyskytující jako minerál s názvem křemen. Jeho další častý způsob výskytu je v tzv. křemenných píscích a pískovcích (tj. sedimentační forma písku). Čistá krystalická forma má několik modifikací:



Obr. 2: Schéma modifikačních změn SiO_2 [2]

Na Obr. 2 jsou znázorněny teploty konkrétních přechodů mezi jednotlivými modifikacemi křemene. Vertikálně naznačené přechody jsou poměrně rychlé a během nich dochází pouze k mírným displacivním změnám – nedochází k zásadnímu zásahu do jejich struktury. V obecném slova smyslu

je tento jev je u minerálů velmi častý a pro upřesnění, o jakou modifikaci se jedná (řecká písmena nejsou napříč odbornou literaturou ujednocena), se využívá označení nízko- a vysokoteplotní modifikace. [2]

Horizontálně naznačené přechody jsou přechody pomalé a vyžadující značné množství energie.

Nejrozšířenější modifikací je β -křemen, ostatní modifikace jsou méně časté. To je způsobeno tím, že další, vyšší, struktury zachovávají konkrétní vazebný úhel vazby O – Si – O a preferují otevřenější struktury. K tomuto stavu je třeba vyšší rychlost vibrace atomů, čili vyšší energie, která je zde dodána přidavkem tepla. Vybrané vlastnosti modifikací jsou uvedeny v Tabulka 1. [2] [7]

Vědecké výzkumy uvedených modifikací ukazují, že tridymit a cristobarit přírodního původu obsahují vedle samotných atomů Si a O ve svých otevřených strukturách i malé příměsi atomů jiných prvků; především se jedná o kovy alkalických zemin. Tyto atomy však nejsou součástí krystalické mřížky. [2] [7]

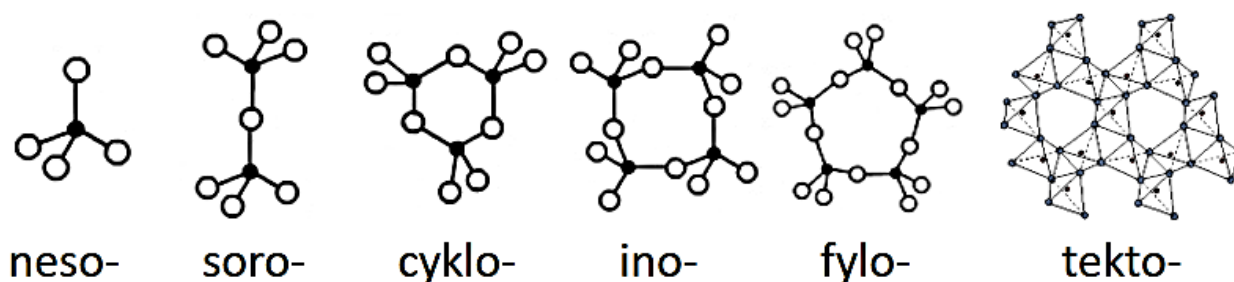
Při studiu tridymitu bylo zjištěno, že při jeho elektrolýze dochází u katody k nahromadění nečistot a v závislosti na teplotu se v okolí anody vykrystalizoval buď čistý křemen (teplota $< 1\,050\,^{\circ}\text{C}$) anebo cristobarit (teplota $> 1\,050\,^{\circ}\text{C}$). Z tohoto a z výše uvedených informací je tridymit jistou odbornou veřejností považován za nestabilní modifikaci. [2]

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti modifikací SiO_2 [12] [8]

Modifikace	Struktura	Vazebný úhel $[\text{^{\circ}}]$	Délka vazby [nm]	Hustota $[\text{g}/\text{cm}^3]$	Tvrдость
α -křemen	Trigonální	144	0,161	2,65	7
β -křemen	Hexagonální	153	0,162	2,53	-
α -tridymit	Triklinická	140	0,154-0,171	2,35	6,5
β -tridymit	Hexagonální	180	0,153-0,155	2,25	-
α -cristobarit	Tetragonální	147	0,158-0,169	2,33	6,5
β -cristobarit	Kubická	151	0,151	2,27	-

2.1.4 Další dělení silikátů

Podle prostorového uspořádání a způsobu vzájemného napojení tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se silikáty dělí na další kategorie. Pro kompletnost je však nutné uvést, že ve všech kategoriích může docházet k substituci tetraedru $[\text{SiO}_4]^{4-}$ za tetraedr $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (pak se jedná o tzv. aluminosilikáty).



Obr. 3: Zjednodušené schéma struktur skupin silikátů [9]

Nejjednodušší **nesosilikáty**, jsou izolované tetraedry. Do větších struktur jsou navázány vnějšími kationty, které k sobě přitahují jednotlivé tetraedry za následného vzniku pevných struktur, ve kterých dochází ke změně lomu světla a zbarvení celého minerálu. Tímto způsobem vznikají

esteticky zajímavé a vyhledávané drahokamy a polodrahokamy, které se následně používají ve šperkařství. Za zmínění stojí český granát, zirkon, olivín či topaz. [4]

Sorosilikáty jsou již složitěji strukturované systémy, v rámci kterých dochází ke spojení více jednotek tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$, nejčastěji pak do tzv. diortogrup $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-}$, případně do lineárních trojic $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ či pětic $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]^{12-}$. [4]

Linearitu již nezachovávají **cyklosilikáty**, které jako základ mají vícečetné (nejčastěji tří-, čtyř- a šestičetné) prstence. Do kategorie cyklosilikátů pak řadíme i dvojice prstenců na sobě o stejné četnosti tetraedrů. [4]

Inosilikáty jsou potenciálně nekonečně dlouhé řetězce tetraedrů. Jejich prostorové uspořádání se může lišit v závislosti na otočení jednotlivých tetraedrů podél osy směru řetězce. Vrcholy tetraedrů mohou mířit stejným směrem, střídavě opačným nebo se i spojovat s dalšími řetězci za vzniku vícenásobných inosilikátů. Pro přesnější označení inosilikátů je pro každý pojmenovaný minerál charakterizována délka opakující se sekvence, článků. Vícenásobné řetězce jsou v přírodě vzácné; nejčastěji se vyskytují dvoučlávkové dvojité řetězce. [4]

Protože do kategorie **fylosilikátů** patří mimo jiné i touto prací zkoumaný mastek, bude o předmětné kategorii pojednáno detailněji níže. [4]

Poslední kategorií dle uvedeného dělení jsou **tektosilikáty**. Ty se od všech shora uvedených kategorií liší tou vlastností, že spojené tetraedry tvoří strukturu lineárního uspořádání, nýbrž dohromady zaujímají strukturu prostorovou. Toto uspořádání je dosaženo obsazením všech kyslíků tetraedru navzájem v poměru 1 : 2 (Si : O). [4]

Takto úzce propojené systémy však neumožňují případnou variabilitu tvarů. Zásadním odlišením jednotlivých tektosilikátů jsou proto příměsi tetraedrů $[\text{AlO}_4]^{5-}$; aby se i nadále jednalo o silikát, musí být SiO_2 v převaze, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ nesmí zaujímat více, než 50 %. Přítomností jiných prvků jiné než 16 skupiny PTP dochází k elektronové nerovnováze, která je kompenzována vstupem vhodných kationtů, jako jsou kationty bóru (B) a železa (Fe). Přítomné kationty zásadně ovlivňují chování materiálu. [4]

2.2 Fylosilikáty

Fylosilikáty, někdy také označované v praxi jako jíly či jílové materiály, jsou minerály, které se skládají z plošně uspořádaných nekonečných sítí $[\text{SiO}_4]^{4-}$, které jsou na sebe navrstveny a koordinačně spojeny. Z důvodu tohoto chemicky slabšího spojení vrstev mluvíme o tzv. dokonalé štěpnosti podél vrstev. [4]

Tvarem jsou fylosilikáty převážně rovné a plenární (tato vlastnost je například přítomná u kaolinitu). Méně časté jsou struktury ohnuté a neplenární; to je způsobeno přítomností narušení periodického opakování základních jednotek (např. u antogoritu).

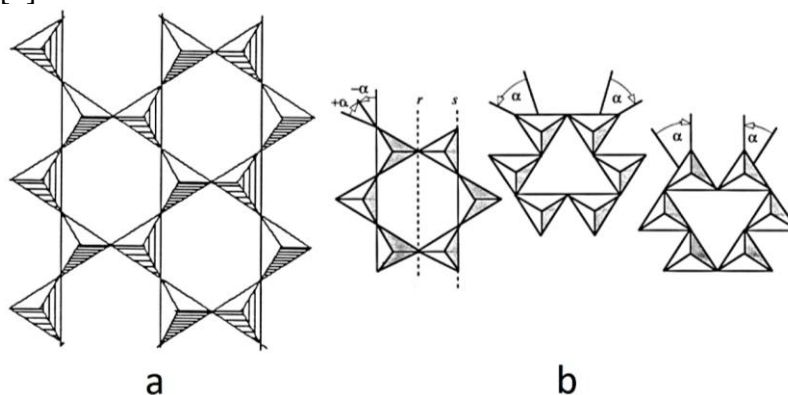
Významnými zástupci této skupiny jsou například kaolinit, mastek, muskovit nebo montmorillonit – u všech jde o významné suroviny v oblasti keramiky a pojiv. [4]

2.2.1 Tetraedrická vrstva

Jednotlivé tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se v mikrostruktuře fylosilikátu navzájem propojují navzájem vždy třemi atomy kyslíku (O) v rámci roviny za vzniku šestiúhelníkové sítě (Obr. 4a); není-li přítomen jiný než $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedr, dochází ke změnám uspořádání celé sítě – Obr. 4b. Z této sítě vyčnívají nevázané atomy O nahoru i dolů (při pohledu z kolmého průřezu rovinou) a umožňují spojení s dalšími vrstvami za vzniku shora nastíněných makrostruktur. Atomy O spojené v rámci roviny nazýváme jako tzv. „bazální“, atomy O, které z roviny vyčnívají, jako „apikální“. Tyto apikální

kyslíky se poté koordinačně vážou s centrálními kationy v rámci struktury sousedních vrstev, jimiž jsou tetraedrické sítě prokládány. [4]

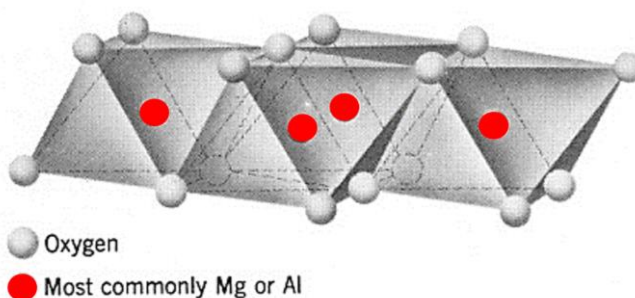
Pokud dojde k nahrazení atomu Si ve struktuře jiným prvkem, nejčastěji Al, dochází u sítě k deformaci a poklesu symetrie. Tyto deformace jsou zmiňovanými důvody pro možný neplenární charakter (viz 2.2). [4]



Obr. 4: Náhled struktury tetraedrické vrstvy (a) a její deformace jinými prvky než Si (b) [4]

2.2.2 Oktaedrická vrstva

Vrstvami, kterými jsou tetraedrické sítě prokládány, jsou sítě oktaedrické. Ty jsou složeny z oktaedrů, nejčastěji s centrálními atomy hliníku (Al), železa (Fe) a hořčíku (Mg). Jednotlivé oktaedry ve vrstvě na rozdíl od tetraedrů nesdílejí navzájem pouze kyslíky, ale celými hranami. Tyto vazby následně vedou ke vzniku níže znázorněné struktury na Obr. 5. [4]

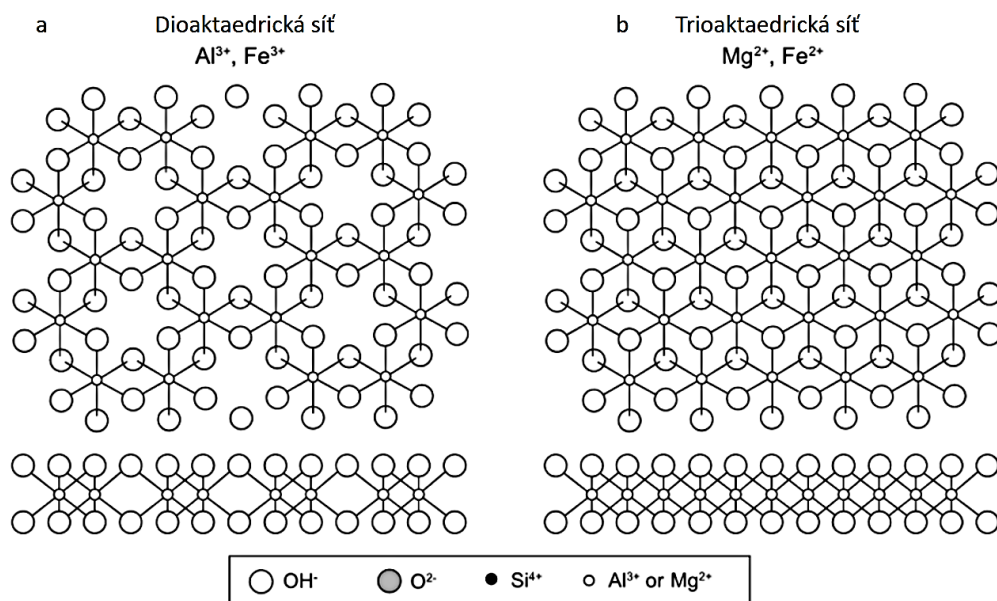


Obr. 5: Náhled struktury oktaedrické vrstvy [4]; překlad (sestupně): kyslík, nejčastěji Mg a Al

Uvedené oktaedry mohou nabývat dvou možných uspořádání, a to v návaznosti na oxidační číslo oktaedrického kationtu. Pokud je kationt v oxidačním čísle +II, mluvíme o tzv. trioktaedrické síti, kde jsou obsazeny všechny pozice; jiný možný název je také tzv. vrstva brucitového typu (Obr. 6 a). Kationty, které toto uspořádání způsobují jsou nejčastěji Fe^{2+} a Mg^{2+} . [4]

Pokud však je oxidační číslo +III, jedná se o tzv. dioktaedrickou síť, v rámci které jsou obsazeny pouze dvě pozice a jedna zůstává otevřená (tzv. vakantní). Zde mluvíme o vrstvě gibbsitového typu (Obr. 6 b) a tento jev způsobují převážně kationty Al^{3+} a Fe^{3+} . [4]

V reálných strukturách však často dochází k různým modifikacím nebo poruchám a tak je výskyt čistě tri-, resp. dioktaedrických sítí výjimkou. Proto do dioktaedrické sítě řadíme fylosilikáty s průměrným počtem obsazených pozic do 2,5, do trioktaedrické sítě pak fylosilikáty s průměrným počtem obsazených pozic nad 2,5. [4] [10]

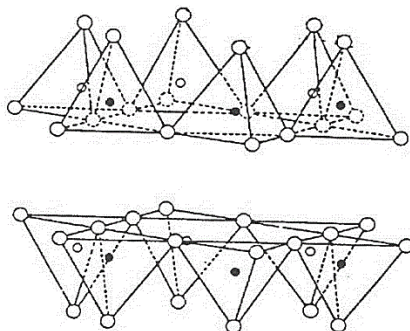


Obr. 6: Znázornění trioktaedrické (b) a dioaktaedrické (a) struktury [10]

2.2.3 Vrstvení fylosilikátů

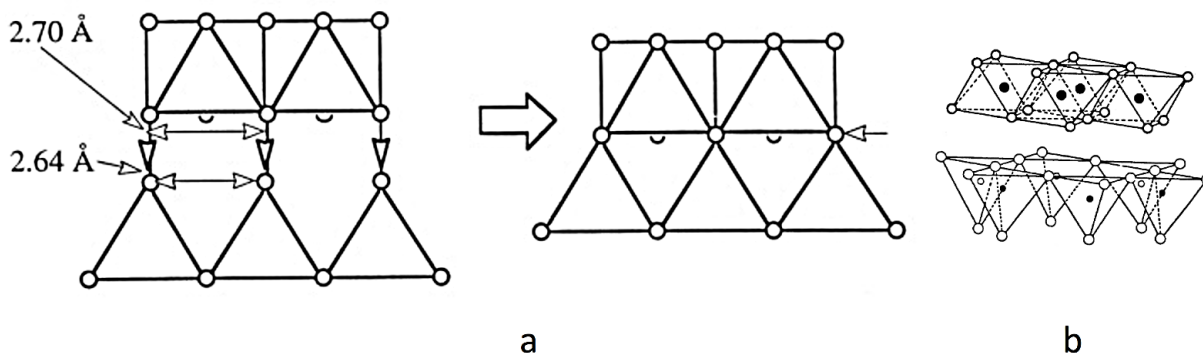
Výše zmíněné vrstvy fylosilikátů (2.2.1, 2.2.2) se navzájem kombinují a spojují za vzniku prostorového materiálu. Spojení jednotlivých vrstev je zajišťováno několika způsoby (v podrobnostech částečně uvedeno viz výše (2.2.1)), přičemž způsob spojení je závislý na kombinaci jednotlivých spojovaných vrstev, přítomnosti heteroatomů (jiných atomů než Si a O) a výsledném elektrickém náboji po započtení všech příměsí mezi sítěmi.

Pokud se navzájem vážou dvě tetraedrické sítě, spojení zajišťují zejména van der Waalsovy síly (slabá interakce) mezi bazálními atomy O obou spojovaných vrstev (Obr 7)



Obr. 7: Spojení dvou tetraedrických vrstev [4]

Spojují-li se ale tetraedrické a oktaedrické sítě a probíhá-li spojení přes apikální atomy O, jsou tyto atomy O koordinačně spřaženy s atomy O v oktaedrické vrstvě (Obr 8a). Druhou možností je spojení bazálních atomů O s hydroxylovou skupinou ($-\text{OH}$) v oktaedrické síti pomocí vodíkových můstků (Obr 8b). [4]

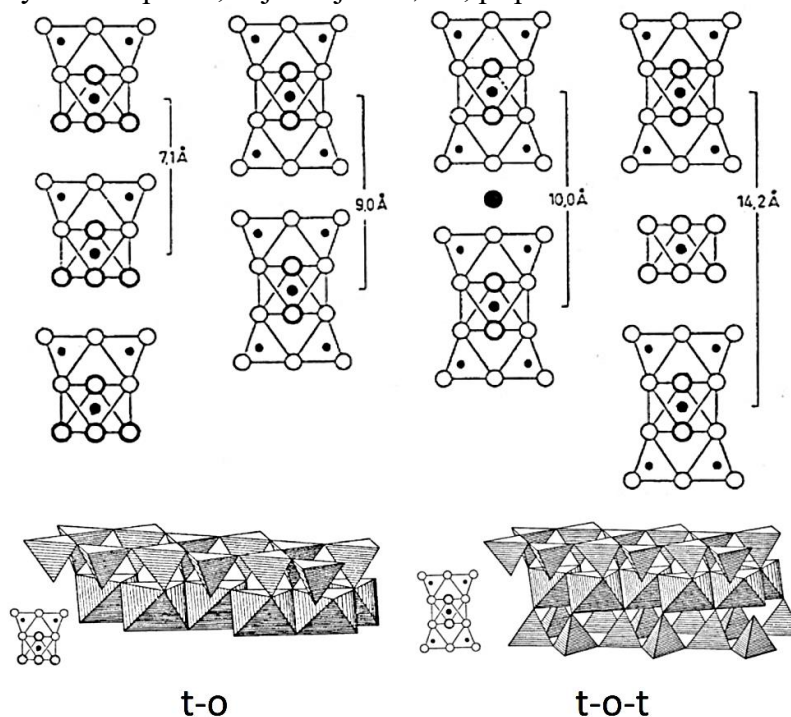


Obr. 8: Spojení tetraedrických a oktaedrických vrstev s naznačenou délkou vazeb [Å] [4]

Většina fylosilikátů je definována periodicky se opakujícím se pořadím vrstev. Pro vyloučení pochybností je ale třeba zmínit, že se v přírodě můžeme velmi často setkat s dílčími nebo komplexnějšími nepravidelnostmi, tzv. polytypií. [4]

Dva základní opakující se prvky jsou tzv. vrstvy **t-o** a **t-o-t**, kde písmeno t značí tetraedrickou a o oktaedrickou vrstvu. Prostor mezi těmito motivy (soustavami vrstev t-o a t-o-t) se nazývá tzv. mezivrství. Velikost tohoto prostoru je vlastní každému klasifikovanému materiálu a s ohledem na to, že se zde často vyskytují také kationty jiných prvků, definuje samotné mezivrství i složení celého fylosilikátu. [4]

Vrstvy se na venek mohou chovat elektricky neutrálně, ale nepravidelnosti a substituce mohou toto narušit za vzniku záporného elektrického náboje. Pokud je tento náboj relativně malý, jako kompenzace vznikají vodíkové můstky; aby byl vykompenzován zvětšující se záporný náboj, vstupují do mezivrství kationty větších prvků, nejčastěji Na^+ , K^+ , případně i Ca^{2+} .



Obr. 9: Náhled struktury významných fylosilikátů, zleva: kaolinit, mastek, slída, chlority; schéma t-o a t-o-t vrstvy [4]

2.3 Soustava MgO-SiO₂

Mastek je fylosilikát s vrstvením typu t-o-t, kde jako centrální atom oktaedrické vrstvy vystupuje Mg.

2.3.1 Periklas – MgO

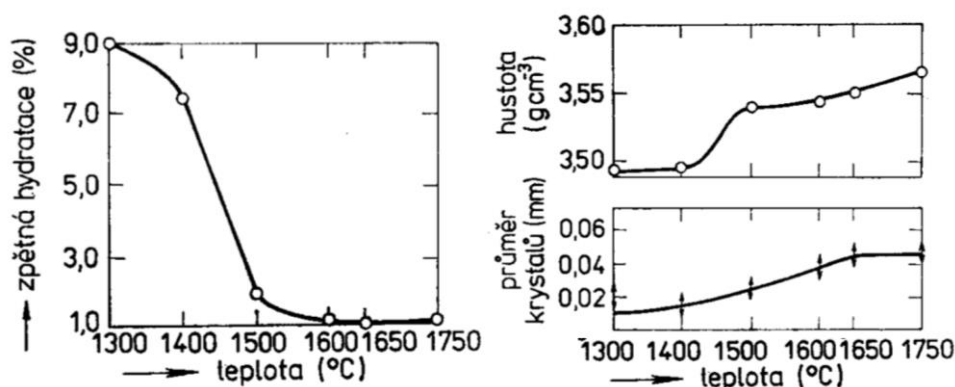
Oxid hořečnatý (MgO) se v přírodním stavu vyskytuje jako bezbarvý minerál periklas. Při spojení se železem dochází ke vzniku minerálu ferropriklas, který tvoří 20 % spodního pláště Země.

Krystalická struktura periklasu je kubická, oktaedrická případně kubicko-oktaedrická.

Přírodním procesem vzniká MgO jako vysokoteplotní produkt hořečnatých vápenců a dolomitů [11]. Další možností vzniku MgO, průmyslově využívanou, je tepelná příprava z uhličitanu hořečnatého (MgCO₃), v mineralogii známého jako magnezit. Spolu s CaO (tzv. magnezitové materiály) je MgO významnou surovinou pro výrobu žárovzdorné keramiky. Základní surovina, magnezitový slínek, je vypalována za vzniku MgO a CO₂ dle následující rovnice:



Uvedený proces může být prováděn buď přímo ve vyzdívce peci, kde je žáruvzdornost vyžadována, nebo při výrobě meziproduktů pro tvarovky, zjednodušeně žáruvzdorné cihly či tvárnice. K odchodu CO₂ dochází už při teplotě 400 °C, při 600 °C je rozklad sloučenin velmi rychlý. Kvůli pórovitosti MgCO₃ dochází zahříváním ke znatelnému smrštění a změně vlastností, jako je zpětná hydratace. Na Obr. 10 jsou některé změny znázorněny.



Obr. 10: Vliv teploty zahřívání na vlastnosti MgCO₃ (91% MgCO₃) [2]

Vzniklý bezvodý MgO má tendenci hydratovat, nejčastěji ze vzdušné vlhkosti; vznikající hydroxid hořečnatý Mg(OH)₂ je znám jako minerál brucit. Brucit je zásadním prvkem v choritech jako tzv. brucistová vrstva (chlority jsou podskupina fylosilikátů; nejznámější chlorit, klinochlor, je jednou z prokázaných součástí zpracovávaného mastku (Obr 9), [12]).

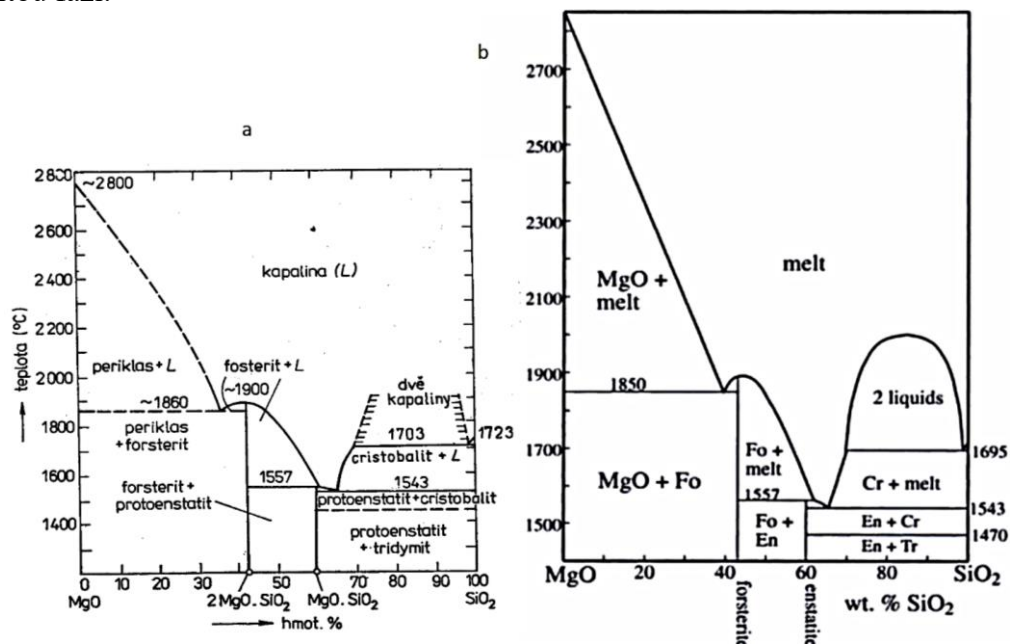
2.3.2 Fázové přeměny v rámci soustavy SiO₂ – MgO

Pro jednodušší práci s vícesložkovými materiály jako fylosilikáty jsou využívány binární fázové diagramy, kde je na ose x v řádech procent nebo v poměru vyjádřeno složení směsi (v našem případě se jedná o množství SiO₂ nebo MgO oproti celkovému množství) a na ose y teplota. Uvnitř diagramu jsou potom znázorněny oblasti jednotlivých stavů materiálu.

MgO – SiO₂ diagram (Obr 11) znázorňuje čtyři pevné fáze: čistý MgO (ve formě periklasu), forsterit (MgSiO₄), enstatit (MgSiO₃) a čistý SiO₂ ve formě cristobaritu (případně

metastabilního trydimitu). Žádná z těchto fází netvoří v rozsahu diagramu tuhý roztok; čisté formy pevných fází jsou zobrazeny v podobě plné čáry jako rozhraní taveniny a směsí.

Případné vznikající taveniny těchto fází jsou do teploty 2 000 °C nemísitelné, nad touto teplotou tvoří jednolitou fázi.



Obr. 11: Fázové diagramy MgO – SiO₂: Hlaváč z let 1927 a 1965 [2] (a), Putnis z 1992 [13] (b)

2.3.3 Stabilita fází (polymorfů) SiO₂ – MgO

V rámci soustavy SiO₂ a MgO vznikají v závislosti na procentuálním zastoupení a teplotě různé polymorfy SiO₂-MgO-SiO₂ (t-o-t):

- protoenstatit,
- ortoenstatit,
- nízkoteplotní klinoenstatit,
- vysokoteplotní klinoenstatit a
- vysokotlaký klinoenstatit.

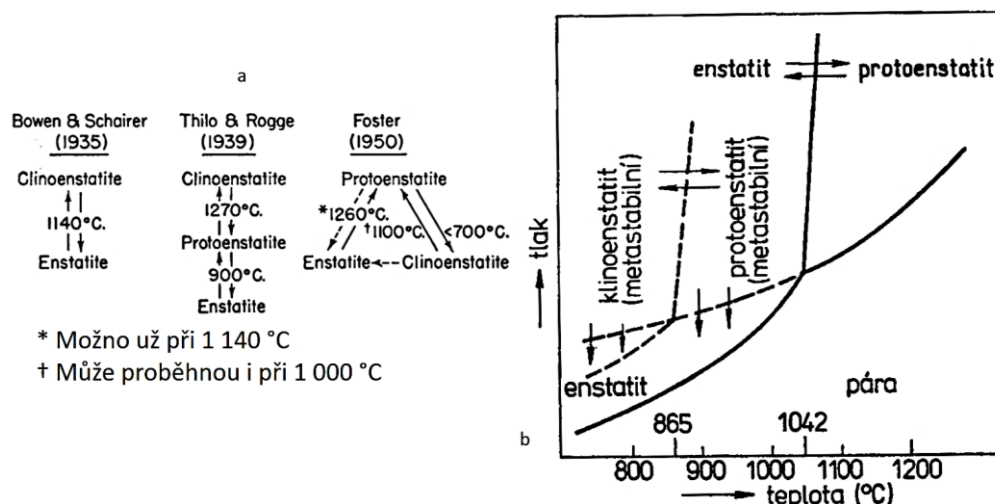
Protoenstatit je nejrozšířenější polymorf zemského původu; přírodní klinoenstatit je nejčastěji přítomen v meteoritech.

Vysokotlaký klinoenstatit je v čisté podobě přítomen hluboko v zemské kůře (500–600 km) a při nižších teplotách se však rozpadá na ringwoodit (nesosilikát) a stishovit (tektosilikát), při vysokých teplotách nad 1 600 °C na wadsleyit (nesosilikát) a stishovit. [14]

Pro zkoumání mastku a metamastku jsou klíčovými polymorfy hlavně protoenstatit a klinoenstatit.

Stabilita modifikací MgSiO₃ je podle Hlaváče [2] stále zkoumána pro náročnost identifikací jednotlivých fází pomocí rentgenové difrakce. Pokud se budeme dívat na stabilitu z pohledu přímých metod vysokoteplotní rentgenové difrakce podle Fostera [15], (Obr 12a), je patrné, že za nižších teplot je nejčastěji se vyskytující fází klinoenstatit, zahříváním dochází k přeměně na enstatit a potom na vysokoteplotní stabilní protoenstatit.

Dalším výzkumem upřesnili Sarver a Hummel [16] teploty a tlaky jednotlivých přechodů. A protože k přechodu z protoenstatitu na enstatit dochází pouze při přítomnosti konkrétních mineralizátorů a čistý protoenstatit možné přechladit, požili MgF₂ a LiF (Obr 12b).



Obr. 12: Původní měření dle Foster [15] (a), upřesnění teplot přechodu dle Sarver a Hummel [16] z Hlaváč [2]

Na diagramu (Obr 12b) je patrné, že stabilní nízkoteplotní fáze, enstatit, přechází za normálního tlaku při teplotě 1042 °C na vysokoteplotní stabilní produkt, protoenstatit. Pod touto teplotou je protoenstatit metastabilní a je možné jej přechladit. Klinkenstatit je metastabilní v celém rozsahu.

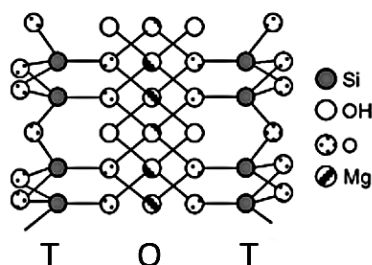
K přechodu protoenstatitu na klinkenstatit dochází přechlazením; rychlost tohoto procesu je závislá na velikosti částic, přičemž větší částice přecházejí rychleji. Efektu je ale možno docílit i mechanicky, např. mletím. Jev si sebou nese však 2,8% objemovou změnu a dochází tak ke ztrátě pevnosti vzniklé keramiky; přechodu a tudíž i objemové změně je bráněno 1-2 mol. % přídavkem MnSiO_3 . K následné změně klinkenstatitu na enstatit dochází až po zahřátí v rozsahu teplot 865-1042 °C – toto je proces, kterým prochází metamastek při svém vzniku.

2.4 Mastek a metamastek

2.4.1 Mastek

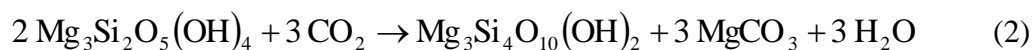
Mastek, jak bylo nastíněno výše, je fylosilikát se vzorcem $4 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, případně funkčně $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$.

Vrstvená struktura mastku se skládá z $2 \cdot 2$ tetraedrů SiO_2 , mezi něž je vložena trojice oktaedrů MgO (Obr 13) a spojení t a o je provedeno přes apikální atomy O. Na atomy O oktaedru, které se neúčastní spojení s tetraedrem, je pak navázán vodík za vzniku hydroxylové skupiny.



Obr. 13: Náhled struktury mastku [17]

Díky této vrstvené struktuře vykazuje mastek dobrou štěpností. Těžba mastku proto probíhá často z tzv. mastkových břidlic, které vznikají zvětváním materiálů jako je hadec (serpentin) (Rovnice 2) nebo reakcí dolomitu s SiO_2 a vody (Rovnice 3). Naleziště se proto často vyskytují společně.



Způsob vzniku vysvětluje odlišnosti složení mastku přírodního původu od teoretického. Přírodní surovina se vykazuje přítomností různých oxidů či vody (Tabulka 2).

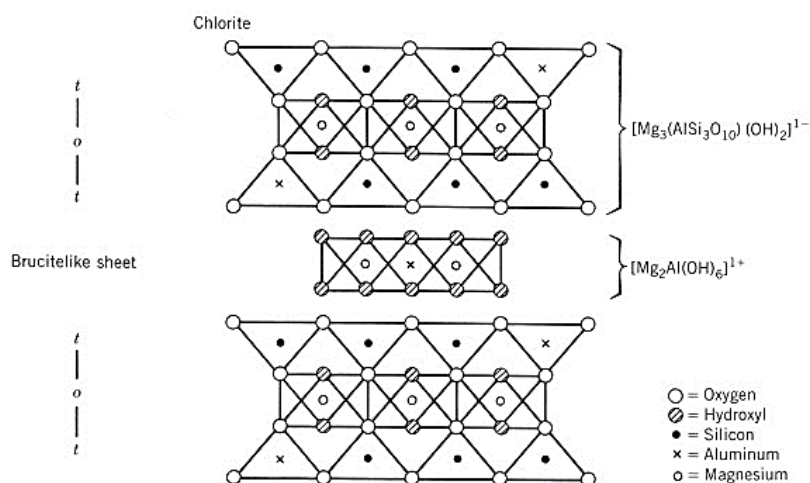
Tabulka 2: Srovnání teoretického a reálného složení mastku v přírodě. [2]

Příměs	Teoretické složení [%]	Přírodní surovina [%]
SiO ₂	63,5	55-63
Al ₂ O ₃	-	0,5-5
Fe ₂ O ₃	-	0,5-5
MgO	31,8	27-33
Na ₂ O + K ₂ O	-	0,2-0,8
Ztráta žháním	4,7	4,5-7

Mastek se v přírodním stavu vyskytuje jako šupinatý (dříve používané označení talek), nebo jako celistvý (steatit). U šupinatého materiálu je vrstvení velmi zřetelné; šupinky však tíhnou ke konkrétní prostorové orientaci a tím při výpalu keramiky obsahující mastek tak nastává nerovnoměrné pnutí uvnitř produktu.

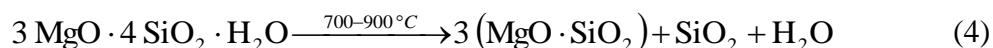
Z rovnice (2) vyplývá, že v přírodní surovině mastku je přítomen i magnezit. Ten je při průmyslovém zpracování spolu s příměsemi, např. železnatými, vyčištěn z mastku pomocí procesů flotace a magnetické separace.

Relativně uzavřená struktura mastku neumožňuje rozsáhlejší substituci původních prvků jinými. Na druhou stranu je možné, aby v prostředí vrstev t-o-t vznikali tzv. chlority. Jedná se o skupinu fylosilikátů, kde je mezi základními vrstvami brucitová/oktaedrická vrstva s hydroxylovými skupinami. Často přítomným chloritem v mastku je klinochlor $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. [12]



Obr. 14: Průřez strukturou chloritů [4]

Při zahřívání $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ dochází při pelletách 700-900 °C ztráta strukturní vody a dalším zahříváním vzniká metasilikát $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ a SiO_2 (rovnice 4).

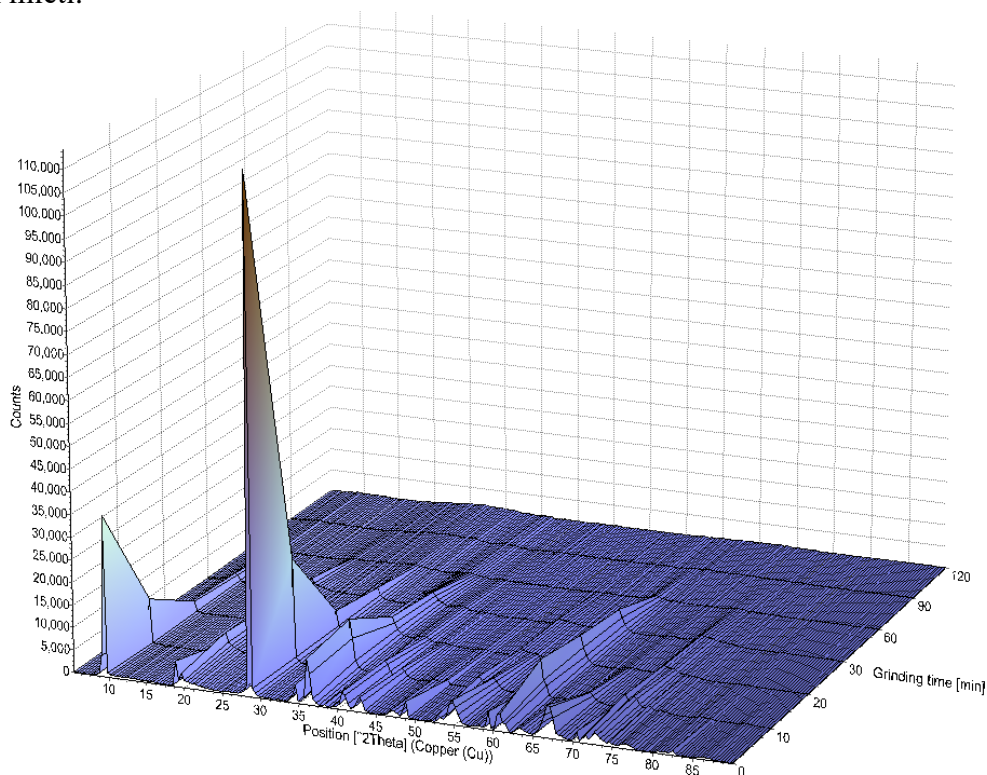


Takto vzniklý metasilikát a cristobarit jsou jedinými rovnovážnými fázemi mastku před vznikem první taveniny v diagramu na Obr. 11. Tato varianta vzniká při teplotě 1 543 °C a mastek je v tomto stavu v blízkosti nejnižšího eutektika (tj. bodu, kdy krystalizují obě fáze).

2.4.2 Metamastek

Touto prací zkoumaný materiál metamastek byl poprvé laboratorně připraven na VUT v Brně v Centru Materiálového výzkumu na Fakultě chemické. Zásadními odlišnostmi od mastku, základní suroviny pro jeho přípravu, je jeho amorfní charakter a absence hydrátové vody. Předpona meta- je použita v analogii s kaolinem, jehož dehydroxylovaná a delaminovaná forma se nazývá metakaolin. Materiál užitý při tvorbě patentu byl zpracováván v laboratorním vibračním mlýně.

Na výsledcích XRD analýzy mletého materiálu (Obr. 15) je velmi zřetelné, že s narůstající dobou mletí ztrácí rapidně materiál svou krystalickou strukturu; největší nárůst amorfní fáze ve vzorcích je zaznamenán po 10 minutách mletí. Téměř absolutní amorfní charakter je možné dosáhnout po cca 60 minutách mletí.

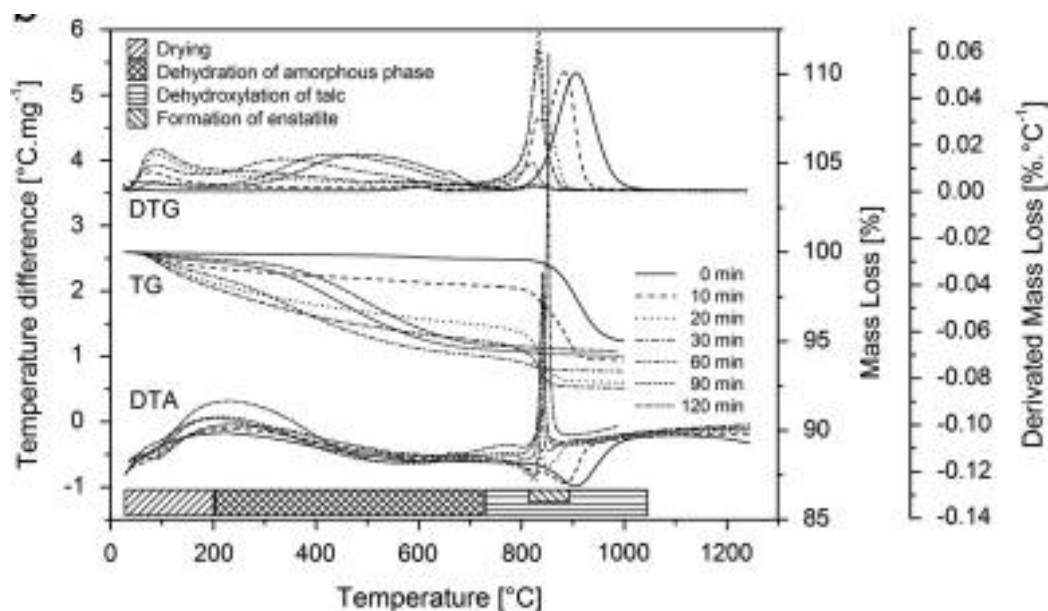


Obr. 15: XRD analýza materiálu zpracovaného různou dobu na vibračním mlýnu. [1]

Poté, co je materiál pomlet je následně kalcinován – cíleně zahříván za účelem dosažení konkrétní změny původního materiálu. V tomto případě jde o odpaření molekul vody, které v materiálu zůstávají v podobě vlhkosti, vody adsorbované na povrch částic a ve formě zbytků hydrátů v krystalech, které nebyly rozrušeny mletím.

U takto připraveného materiálu pak během zahřívání (Obr. 16) dochází postupně k sušení (do 200 °C), dehydrataci amorfni fáze (do přibližně 730 °C) a k dehydroxylaci zbylého krystalického mastku (od 730 °C). Významným bodem termického zpracování materiálu je krystalizace stabilnějšího enstatitu. Tento silně exotermický jev probíhá v rozsahu 830-900 °C.

Při přechodu přes tuto teplotní oblast získává materiál opět krystalický charakter, a proto, aby bylo možné materiál nazývat metemastek (má amorfni charakter), nesmí ke krystalizaci dojít a teplota kalcinace tak nesmí dosáhnout teploty 830 °C.



Obr. 16: Výsledky termických analýz materiálu zpracovaného různou dobu na vibračním mlýnu. [1]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části této bakalářské práce jsou v jejím úvodu představeny postupy optimalizace přípravy a samotná příprava zkoumaného metamastku. V závěru pak jsou popsány metody a postupy, kterým byl vzorek metamastku podroben.

3.1 Seznam použitých chemikálií

- mastek H70
- kyselina chlorovodíková (HCl): 36%, 0,1M
- hydroxid sodný (NaOH): 0,1M
- chlorid barnatý (BaCl_2): 0,1M a 0,02M
- chlorid amonný (NH_4Cl): 0,1M
- uhličitan sodný (NaCO_3): 0,1M
- izorpopanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)
- formaldehyd (CH_2O)
- destilovaná voda

3.2 Příprava metamastku

Metamastek se připravuje mletím v mlýnu, po kterém je rozemletý materiál následně podroben kalcinaci (zahřívání); pro tuto práci byl zvolen attritor.

Během mletí dochází k tzv. delaminaci (ztrátě krystalické struktury), během které je ve struktuře chemicky vázaná voda vyloučena na materiál se naváže už pouze fyzikálně – tj. adsorpcí na nově vznikající amorfni materiál. Materiál je následně kalcinován a dochází k tzv. dehydroxylaci (ztrátě vody). [1]

3.2.1 Attritor

Pro účely této práce byl zvolen jako mlýn promíchávaný kulový mlýn – attritor. Attritory se skládají z konstrukce, vnitřního prostoru mlýnu naplněného mlecím médiem (nejčastěji železnými koulemi) a otáčecí hřídele. Hřídel zajišťuje míchání mlecího média během procesu svými lopatkami – rotory. Lopatky mohou být různě uspořádány a tvarovány: od kruhovitých lopatek s otvory po excentricky umístěné tyče.

Zásadní výhodou attritorů je skutečnost, že energie je mlýnu dodávána přes míchací hřídel, která je rovněž součástí mlecího procesu. Energie je tak dodávána přímo do procesu mletí, na rozdíl např. od kulových mlýnů; zde je energie spotřebována na roztočení velké mlecí komory, která potom svým pohybem způsobuje pohyb mlecího média a tedy mletí.

Otáčející rotor attritoru rozpohybuje mlecí medium, to se následně srazí s jinou částí média a předá energii. Takto rozpohybované médium se pohybuje, až narazí na zeď komory. Při všech těchto interakcích (rotor – medium, medium – medium a medium – zeď) dochází k mletí materiálu nacházejícího se mezi interagujícími částmi attritoru.

Mletí může probíhat za sucha i za mokra a v nízkých (do 400 o/min) i ve vysokých (až 1 800 ot/min) rychlostech.

Při mletí za mokra se mlecí médium pohybuje nepravidelně s nepravidelným spinem. Mletý materiál je podroben jak síle nárazu média, tak tlaku kapaliny.

Při mletí za sucha působí na materiál síly nárazu (z boku), dopadu (shora) a také tlak přítomný v komoře. Kombinace těchto sil vede ke vzniku velmi kulatých částic. [18]

Při mletí dochází k otěru mlecího media – v našem případě ocelových (Fe) koulí; tento otěr způsobuje znečištění namletého materiálu.

3.2.2 Mletí mastku

Mastek byl v dávkách 100 g mlet v attritoru po dobu 0, 10, 20, 30, 60 a 90 minut. Následně pomletý materiál byl podroben analýze TGA a DTA do teploty 1 000 °C. Během zahřívání byla v procentech sledována ztráta hmotnosti vypařující se vody. Z průběhu ztráty hmotnosti v závislosti na teplotě podle doby mletí byla zvolena optimální doba pro mletí a metamastek pro tuto práci byl následně podroben mletí po stanovenou dobu.

3.2.3 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je metoda, během níž dochází k měření změny hmotnosti vzorku v závislosti na narůstající teplotě, případně času. Vzorek se vkládá na pánev s různými možnostmi zapojení do přístroje (vrchní/spodní plnění nebo závěsná pánev). Pánev je zahřívána či chlazena během celého pokusu. Na tuto pánev je umístěn vzorek. Atmosféru okolo vzorku je možné kontrolovat prouděním plynu, jenž může být jak inertní, tak může reagovat se vzorkem – dle podstaty zkoumaného procesu.

Během zahřívání je měřena absolutní hmotnost nebo její procentuální změna, která je následně vynesena do grafu. Možnými způsoby znázornění dat je závislost hmotnosti na teplotě/času, nebo závislost rychlost změny hmotnosti na teplotě.

Analýzou grafu je možné zjistit značné množství informací, např. teplotu chemického děje a jeho rychlost, rozpad uhličitánů za odchodu oxidu uhličitého (CO_2), odchod rozpouštědla, pyrolýzu, oxidaci či rozklad apod. [19] [20]

K analýze byl použit přístroj *SDT Q600* firmy *TA Instruments*.

3.2.4 Diferenční termická analýza (DTA)

Principem diferenční termické analýzy (DTA) je měření rozdílu teplot dvou materiálů, kde jedním z nich je zkoumaná látka a druhým je referenční materiál. Rozdíl v teplotách materiálů je způsoben chemickými a fyzikálními procesy, které probíhají ve zkoumaném materiálu. Jako referenci je volen materiál, který zahříváním takovým procesům nepodléhá.

Výsledkem analýzy je křivka, která znázorňuje teplotní rozdíl v závislosti na teplotě referenčního materiálu. Na průběhu DTA křivky je možné vidět výrazné píky, které značí exotermické (píky směřují nahoru) nebo endotermické děje (píky směřují dolů). Jako endotermické reakce označujeme např. redukce, dehydratace, změny skupenství nebo chemický rozklad. Exotermickými reakcemi jsou např. krystalizace, oxidace nebo polymorfní přeměny. Plocha píku je přímo úměrná reakčnímu teplu, proto je možné integrací částí grafu toto teplo stanovit.

K analýze byl použit přístroj *SDT Q600* firmy *TA Instruments*.



Obr. 17: *SDT Q600* firmy *TA Instruments* [21]

3.2.5 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD), česky rentgenová difrakční analýza je metoda určená ke zkoumání struktury pevných látek. Každá struktura má svůj jedinečný difraktogram (záznam difrakce). Znalost difraktogramu následně umožňuje identifikaci specifické struktury ve vzorku.

V krystalických materiálech jsou atomy prvků každé struktury seřazeny periodicky. Pokud jsou elektrony těchto atomů vystaven působení monochromatického rentgenového záření, dochází k pružnému rozptylu rentgenového záření a jeho interferenci za vzniku záření s konkrétními difrakčními maximy.

Difraktogram každé krystalické struktury je charakterizována jedinečnou kombinací intenzity, polohy a tvaru difrakčních maxim. Následným srovnáním vzniklého difraktogramu s rozsáhlou databází jsou identifikovány krystalické struktury v materiálu.

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

Braggova podmínka (Rovnice 5) říká, že k difrakci dochází pouze při dopadu primárního rentgenového záření o n -násobku vlnové délky λ na rovnoběžné roviny o vzdálenosti d pod úhlem θ . Proto je pro instrumentaci užito přístrojů, které zdrojem rentgenového záření postupně otáčejí podél kružnice okolo vzorku. Pro naši analýzu byl použit přístroj *Empyrean* firmy *Panalytical*. [22]



Obr. 18: Přístroj *Empyrean* od firmy *Panalytical* [22]

3.3 Měření objemové hmotnosti

Pro měření objemové hmotnosti metamastku byla zvolena aparatura pro měření objemové hmotnosti velmi jemných materiálů, a to z důvodu, že malé částice na svém povrchu adsorbují velké množství vzduchu a měření jiným způsobem by bylo velmi nepřesné. Zmíněná aparatura umožňuje tento vzduch z povrchu částic odsát pomocí vývěvy a skládá se z:

- Hubbardova pyknometru (se širokým hrdlem) s objemem 25 ml,
- dělicí nálevky,
- odsávací aparatury.

3.3.1 Postup stanovení:

- na analytických vahách byl zvážen pyknometr,
- byla zvážena navážka asi 1 g metamastku,
- pyknometr s navážkou byl vložen do odsávací aparatury, kde byl 15 minut odsáván vzduch,
- po uvedené době byl pomocí hadičky ústící z dělicí nálevky přikapáván isopropanol,
- z aparatury byl opět odváděn vzduch po dobu 15 minut, aby bylo jisté, že v navážce není již žádný plyn (to bylo ověřeno absencí bublinek plynu unikajících ze vzorku či v jeho okolí),
- vzorek následně byl vyndán z aparatury a nechal se 15 minut temperovat na laboratorní teplotu,
- pyknometr byl opatrně doplněn, uzavřen a případný přelitý isopropanol byl utřen jemnou buničinou; vzniklý deficit v kapiláře pyknometru byl udržován vždy na stejné velikosti,
- z naměřených dat hmotností plných pyknometrů s přepočtem na slepý vzorek byla stanovena objemová hmotnost metamastku podle následujících vztahů:

- objem pyknometru: $V_p = \frac{m_{p+iso} - m_p}{\rho_{iso}}$,

-objemová hmotnost matamastku: $\rho_{MM} = \frac{m_{MM}}{V_{MM}} = \frac{m_{MM}}{V_p \frac{m_{MM+p+iso} - m_{MM+p}}{\rho_{iso}}}$.

3.4 Analýza velikosti částic

U namletého materiálu je důležitou vlastností velikost částic v prášku. Pro stanovení této veličiny byl využit přístroj *SYMPATEC HELOS KR*, který pracuje na principu laserové difrakce. Rozsah měřicího přístroje je 0,1-1 850 μm a měření je možné jak za sucha, tak i v organických i jiných rozpouštědlech.

Princem měření je, že při interakci laserového paprsku s měřenou částicí dochází k difrakci pod konkrétním úhlem. Paprsky jsou následně usměrněny čočkou na detektor. Samotný proces měření se skládá z následujících kroků:

- měřený materiál je nanesena na plošinu podavače,
- pomocí stlačeného vzduchu je materiál rozptýlen před prostor laserového pole, laserové paprsky podléhají difrakci na rozhraní částic,
- pomocí detektorového dvourozměrného pole na konci pracovního prostoru přístroje je změřena intenzita záření,
- pomocí matematických simulací jsou naměřené hodnoty vyhodnoceny.

Konkrétní instrumentace této metody je obchodním tajemstvím a patentem firmy *SYMPATEC*. Oficiálně dostupné informace pouze informují o tom, že jako zdroj laserového záření o vlnové délce 632,8 nm je HeNe výbojka. [23].



Obr. 19: Laserový analyzátor částic Sympatec Helos KR. [24]

3.5 Stanovení měrného povrchu částic metodou BET

Při zpracování materiálu je pro další aplikace znát jeho základní fyzikální a chemické charakteristiky. Jednou z nich je tzv. povrch částic. Jedná o se součet ploch všech částic materiálu. Protože se v praxi setkáváme s materiály, jejichž částice nejsou identické, vyjadřuje se tento parametr ve vztahu vůči množství materiálu a metodě stanovení jako tzv. specifický měrný povrch částic; často je udáván jako m^2/g .

Znalost tohoto parametru je zásadní pro např. absorpční děje, reaktivitu pevných látek nebo pro aktivitu katalyzátoru. V průmyslu je snaha o docílení materiálu s co nejvyšší hodnotou m^2/g , protože takový materiál je efektivnější pro užití v dalších aplikacích.

Častou metodou pro stanovení tohoto povrchu je Brunauer-Emmett-Tellerova metoda (BET). Principem tohoto stanovení je adsorpce plynu na povrchu částic pevné látky; tento děj, který je způsoben slabými vazebnými interakcemi materiálu s plynem (Van der Waalsovy síly), probíhá za všech teplot a všech tlaků, což umožňuje všestranné užití metody.

Hodnota povrchu částic je stanovena z průběhu adsorbční izotermy (funkce popisující rovnovážný stav adsorpčním systémem). Informace o tomto rovnovážném stavu je získána z poměru rovnovážného toku plynu vůči plynu adsorbovanému materiálem při konstantní teplotě.

Zásadním prvkem metody BET je předpoklad, že plyn sorbuje pod tzv. Lungmüirovi teorie, ale plyn, který se adsorbuje do druhých a vyšších vrstev, je aproximován na chování kapaliny. [25]



Obr. 20: Analyzátor povrchu částic NOVA 2200 firmy *Quantachrome Instruments*. [26]

3.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) užívá nabitých elektronů ke skenování struktury zkoumaného materiálu.

Metoda pracuje s žhavenou katodou, která je zdrojem nabitých, tzv. primárních elektronů. Ty jsou pak emitovány ve formě svazku na zkoumaný materiál.

Při interakci primárního elektronu se vzorkem může docházet jak k pružným, tak nepružným srážkám. Při nepružné srážce s primárním elektronem dochází k vyražení elektronu z vnější slupky atomu na povrchu materiálu, a tedy ke vzniku sekundárních elektronů a charakteristického spojitého rentgenového záření. Při pružných srážkách je primární elektron odražen zpět.

Při přejíždění emitoru nad vzorkem dochází ke komplexní expozici materiálu. Detekce elektronů následně dodává požadované informace. Detekováním sekundárních elektronů je získán velmi detailní reliéf materiálu (s vysokým rozlišením). Detekováním odraženého elektronu je možné stanovit prvkové složení vzorku; prvky s vyšším atomovým číslem (světlejší části snímku) odrážejí více elektronů než prvky s atomovým číslem nižším (tmavší části snímku).

Analýza SEM byla provedena na přístroji ZEISS EVO LS 10.



Obr. 21: Elektronový mikroskop ZEISS EVO LS 10. [27]

3.7 Stanovení sorpční kapacity

Sorpční kapacita (SK) je vlastnost materiálu vázat ionty a molekuly. Stanovení sorpční kapacity vychází z normy ČSN 72 1076. Dle empirického měření bylo zjištěno, že SK přímo souvisí s plastičností dané suroviny. Uvedeným postupem jsou zkoumány sorbované alkálie (zásady) a vázané kationty H, Fe a Al.

3.7.1 Standardizace HCl:

- byla připravena přesná navážka 1,06 g Na_2CO_3 ; tato navážka odpovídá 100ml roztoku o koncentraci 0,1 M,
- byl připraven 1 l 0,1M roztoku HCl ředěním 10,1 ml 36% HCl,
- do titrační baňky bylo přidáno 10 ml 0,1M Na_2CO_3 a několik kapek metyl oranže (MO),
- vše bylo titrováno připraveným roztokem HCl do přechodu na oranžovou,
- směs byla uvedena do varu a za horka byla opět titrována HCl do přechodu na oranžovou,
- ze spotřeby HCl byla stanovena přesná koncentrace roztoku HCl.

Výsledné koncentrace:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}} \cdot f = \frac{0,1 \cdot 0,01}{0,01934} \cdot 2 = 0,1034 \text{ M}.$$

3.7.2 Standardizace NaOH:

- byl připraven 1 l 0,1M roztok NaOH rozpuštěním 4 g NaOH,
- do titrační baňky bylo přidáno 10 ml 0,1M NaOH a několik kapek fenolftaleinu (FF),
- vše bylo titrováno připraveným roztokem HCl do odbarvení,
- ze spotřeby HCl byla stanovena přesná koncentrace roztoku NaOH.

Výsledné koncentrace:

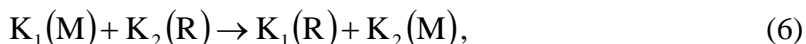
$$c_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} \cdot f = \frac{0,1034 \cdot 0,0095}{0,01} \cdot 1 = 0,0957 \text{ M}.$$

3.7.3 Stanovení sorpční kapacity:

- 50 g mastku a metamastku bylo v 300ml centrifugačních nádobkách smícháno s 250 ml převařené vody (roztoky A) a 50 g s 250 ml 0,1M NH_4Cl (roztoky B),
- suspenze byla po dobu 1 hod vytřepávána a 30 min ponechána v klidu,
- vše bylo podrobena centrifugaci při 4 000 ot. /min po dobu 10 minut,
- 50 ml přefiltrovaného roztoku A bylo vždy titrováno 0,1M HCl za přítomnosti indikátoru metyl červeně MČ,
- přefiltrovaný roztok byl vždy zneutralizován za použití 0,1M HCl a následně bylo přidáno 10 ml formaldehydu, aby došlo k vytěsnění HCl podle rovnice:
$$4 \text{NH}_4\text{Cl} + 6 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$$
- 50 ml upraveného roztoku B byl titrován 0,1M NaOH za přítomnosti indikátoru FF,
- do 50 ml NH_4Cl bylo přidáno 10 ml formaldehydu a směs byla titrována stejně, jako roztoky B (slepý pokus)
- z naměřených spotřeb byla stanovena sorpční kapacita obou materiálů

3.8 Stanovení kationtové výměnné kapacity

Kationtová výměnná kapacita (KVK) je definována jako množství vyměnitelných kationtů (nejčastěji v mmol) vztažené na množství materiálu (nejčastěji v g), které je materiál schopen navázat. Zjednodušeně je možné tento proces vyjádřit rovnicí:



kde kation (K_1) vázaný v materiálu (M) je zaměněn za kation (K_2) v roztoku (R).

Stanovení podléhá normě ČSN ISO 11260. Stanovení probíhá nasycením materiálu kationty barya (Ba) a následně přidáním známého množství síranu hořečnatého ($MgSO_4$). Přítomné vázané kationty Ba reagují za vzniku $BaSO_4$ a na jejich místo jsou navázány kationty Mg (Rovnice 6). V našem případě bylo pro stanovení koncentrace Ba a Mg užita metoda prvkové analýzy za pomoci indukčně vázaného plazmatu (ICP-OES).

3.8.1 Postup stanovení:

- do 50ml centrifugační zkumavky bylo naváženo 2,5 g (m) vzorku; vzorek mastku, metamastku a metamastku podrobeného rozpouštění v H_2SO_4 při teplotách 20 a 40 °C (m_1),
- bylo přidáno 30 ml 0,1M roztoku chloridu barnatého ($BaCl_2$),
- obsah zkumavky byl protřepáván po dobu 1 hod,
- obsah zkumavky byl podroben centrifugaci při 4 000 ot. /min po dobu 10 min,
- roztok nad vzorkem byl slit do 100ml odměrné baňky,
- předcházející postup byl proveden celkem třikrát,
- do zkumavky bylo přidáno 30 ml 0,025M $BaCl_2$,
- obsah zkumavky byl protřepáván přes noc,
- obsah zkumavky byl podroben centrifugaci při 4 000 ot. /min po dobu 10 min,
- roztok nad vzorkem byl odlit a obsah zkumavky zvážen (m_2)
- bylo přidáno 30 ml 0,02 $MgSO_4$,
- suspenze byla protřepávána po dobu 6 hod,
- po odstředění byl roztok nad vzorkem slit,
- roztoky byly podrobeny ICP-OES,
- z naměřených hodnot byla stanovena KVK

3.8.2 Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) je analytickou kvantitativní i kvalitativní analýzou, která kombinuje indukčně vázané plazma jako zdroj ionizovaných částic a optickou emisní spektrometrii jako jejich detekci.

Plazmatický výboj svou vysokou teplotou (okolo 10 000 K) odpařuje rozpouštědlo, atomizuje sloučeniny a ionizuje atomy v první části přístroje. K hořáku jsou přiváděny vzorky v podobě roztoku; pokud zkoumaným vzorkem je pevná látka, musí být převedena do formy roztoku.

Během ionizace dosahují atomy excitace. Nestabilní excitované stavy podlehnou následně relaxaci, během které dojde k emisi záření o konkrétní vlnové délce, která odpovídá energii, která byla atomem přijata pro excitaci elektronu. Záření je posléze zachyceno detektorem, který převede intenzitu záření na elektrický signál.

Porovnáním emitovaného spektra s databází je možné určit konkrétní prvek a při správné kalibraci přístroje podle intenzity záření i jeho koncentraci. [28]

K analýze byl využit přístroj *ULTIMA 2* firmy *HORIBA Scientific*.



Obr. 22: ISP-OES *Ultima 2* firmy *Horiba*. [29]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V následující části práce jsou prezentovány výsledky měření prezentovaných v experimentální části. Z těchto dat byly následně stanoveny vlastnosti materiálu uvedené v úvodu a cíli práce.

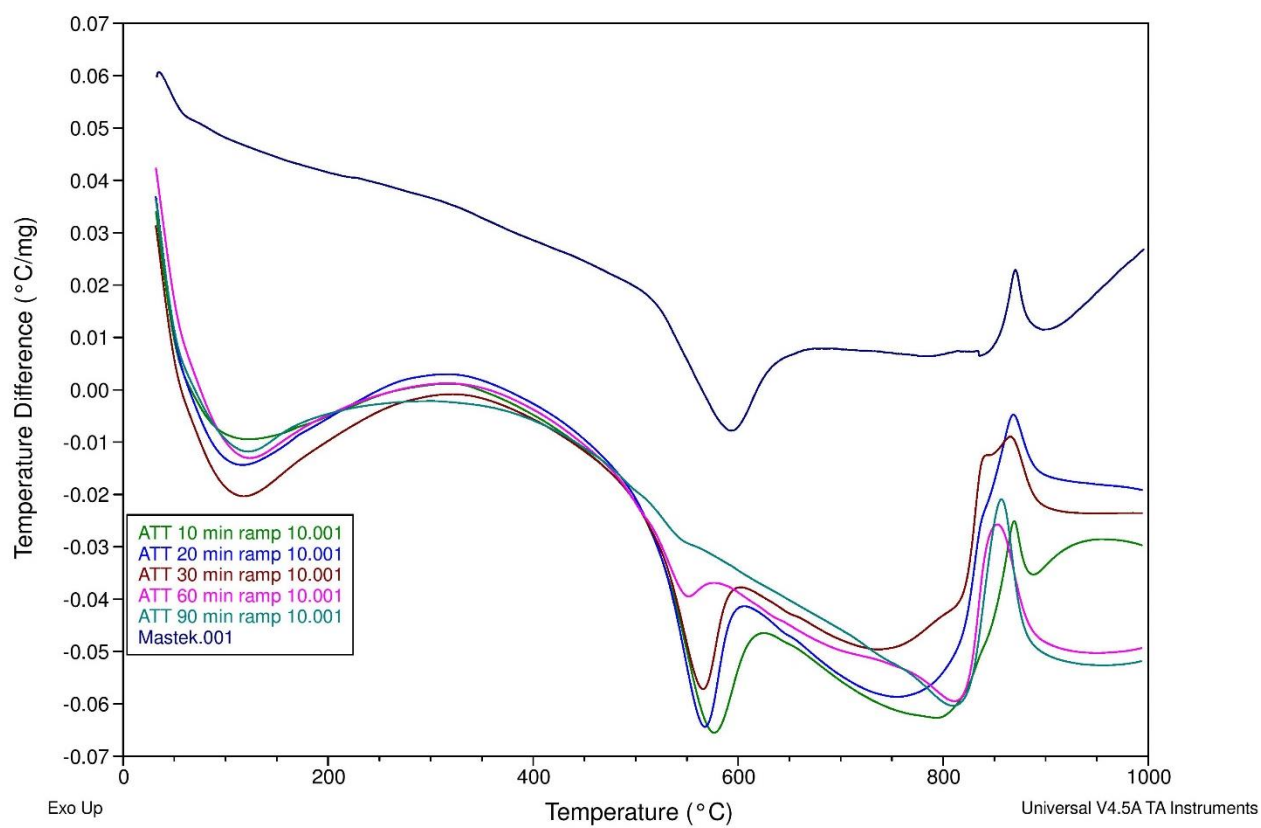
4.1 Příprava metamastku mletím

Materiál připravený při vzniku patentu byl zpracováván na laboratorním vibračním mlýnu. Pro tuto práci byl z důvodů efektivity a možnosti vyšší navážky zvolen attritor, který umožňuje v krátkém časovém intervalu připravit větší množství materiálu.

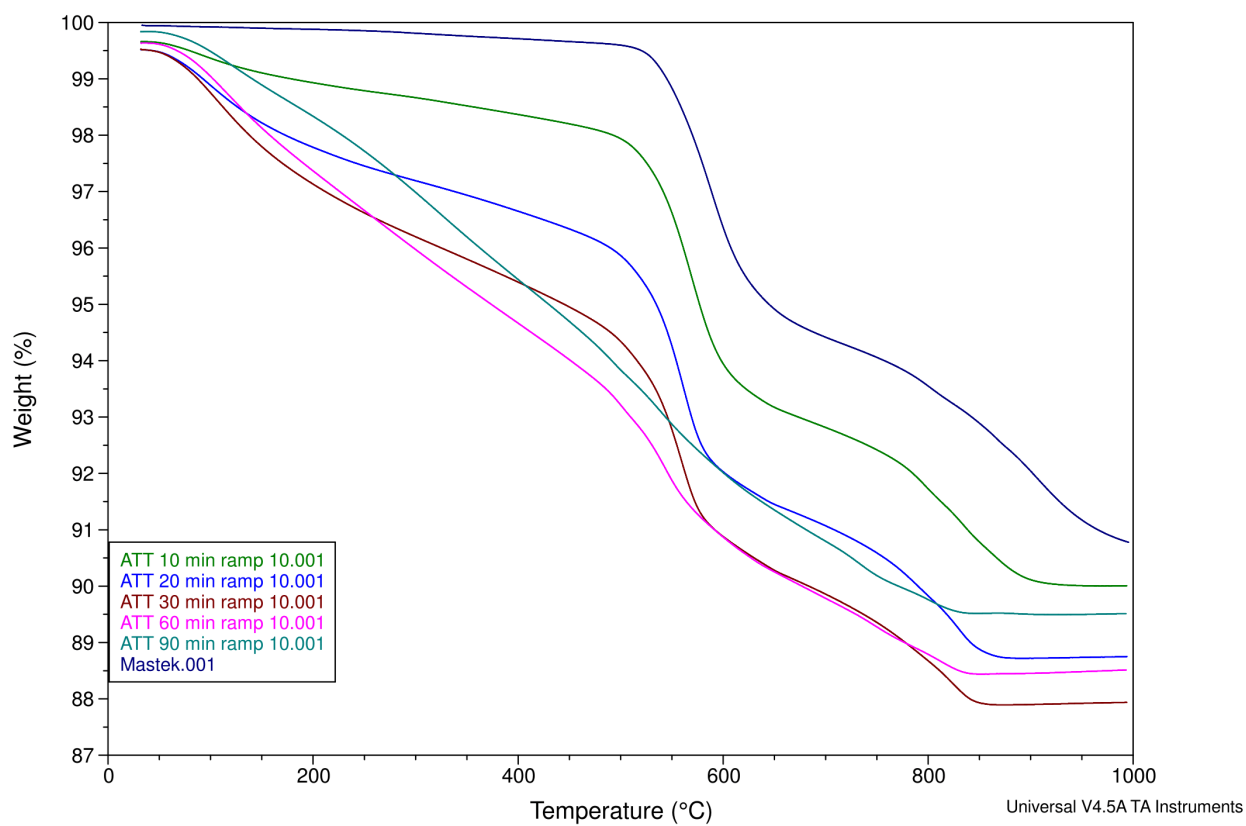
Mastek H70 byl podroben mletí po dobu 0, 10, 20, 30, 60 a 90 minut. Takto připravený materiál byl měřen DTA a TGA analýzou. Z průběhu závislosti teplotního rozdílu na teplotě (Obr. 23.) jsou jasně zřetelné tři endotermické procesy (vrcholy při 100, 575 a 825 °C) a jeden exotermický (při 850 °C). Výsledky TGA analýzy (Obr. 24) potvrzují, že v okolí těchto teplot dochází ke změnám průběhu funkce závislosti hmotnosti na teplotě.

Při zahřívání vzorku dochází od počátku prvního endotermického děje (okolo 100 °C) k mírnému poklesu hmotnosti, jehož intenzita se zvětšuje s dobou mletí. Tento pokles probíhá lineárně až po druhý exotermní efekt. Důvodem úbytku hmotnosti je pozvolné odpařování vody ve formě vlhkosti materiálu. U nepomletého materiálu je vlhkost minimální a jedná se pouze o vzdušnou vlhkost, kterou materiál získal během uskladnění. Klesání TG křivky v oblasti okolo 200 °C u vzorků metamastku připravených mletím po různou dobu, lze vysvětlit, jako odchod vody která zkondenzovala zpět z plynu v mlecím prostoru na povrch částic metamastku při chladnutí pomletého materiálu, délka a sklon klesajícího úseku se s rostoucí dobou mletí prodlužuje.

V oblasti druhého endotermního efektu (575 °C) dochází k prudké změně směrnice funkce změny hmotnosti. Míra změny směrnice klesá s dobou mletí. To naznačuje, že v této oblasti dochází k odchodu hydrátové vody. Čím více je materiál pomlet, tím méně vody zůstává ve formě hydrátu a přechází na zmíněnou vlhkost. Proto také 90 minut zpracováváný materiál v oblasti druhého endotermního efektu (575 °C) indikuje minimální změnu a průběh poklesu hmotnosti je téměř lineární v oblasti mezi prvním a třetím endotermem. Třetí endoterm (830 °C) předchází přímo exotermickému jevu a pravděpodobně jde o odchod poslední vody, před krystalizací enstatitu (rovnice č. 4). Dále je na DTA křivce výrazný exoterm, který reprezentuje krystalizaci a tvorbu enstatitu (rovnice č. 4).



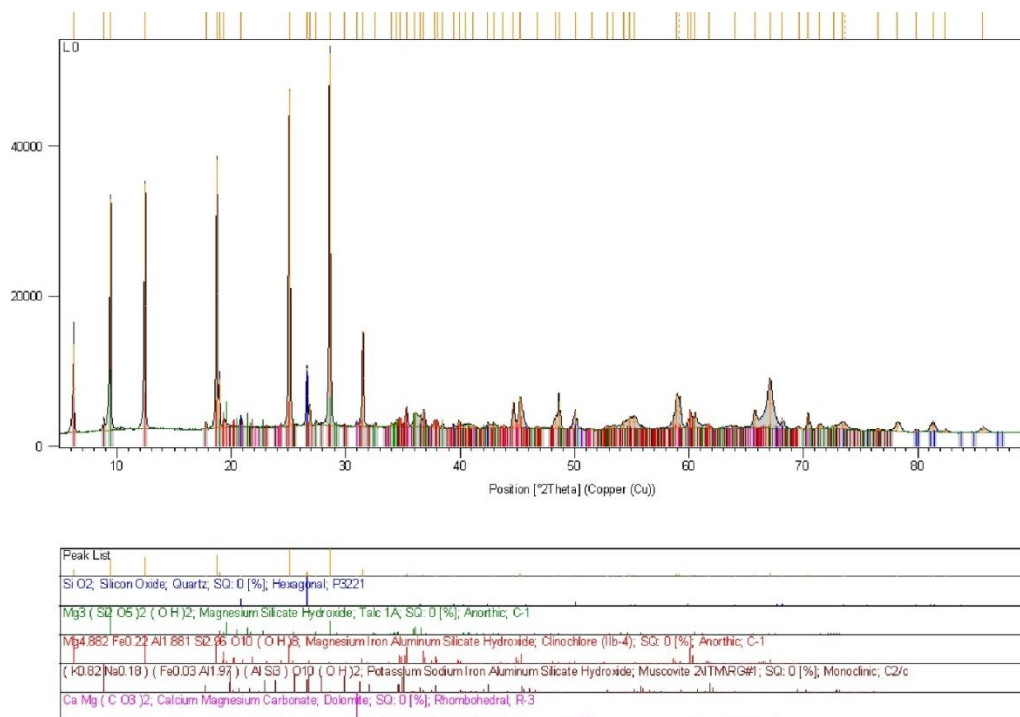
Obr. 23: Výsledky DTA analýzy



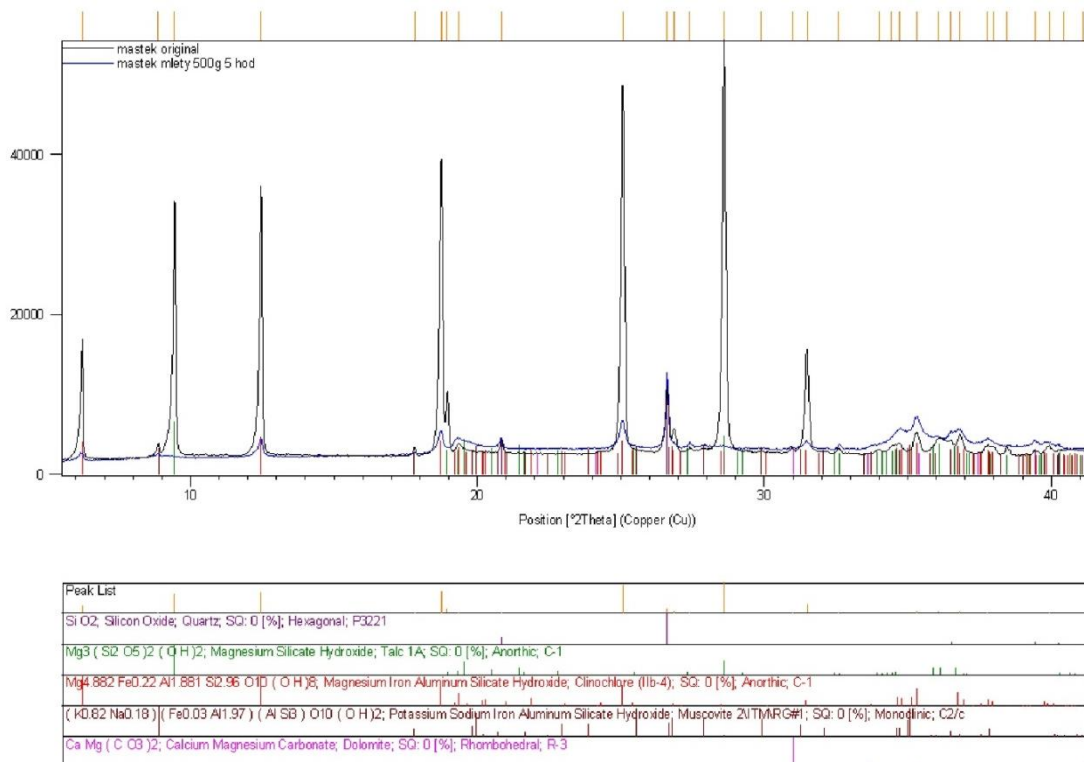
Obr. 24: Výsledky TGA analýzy

Z XRD analýzy původního masku a materiálu mletého 60 minut je velmi zřetelný pokles krystalických fází ve vzorku (Obr. 25). Přítomnými fázemi jsou křemen, mask, klinochlor, muskovit a dolomit, všechno krystalické sloučeniny SiO_2 a MgO .

Pro další měření byl zvolen materiál, který byl podroben mletí 60 minut. Stejný čas byl zvolen i v původním patentu. Výsledky XRD měření materiálu připraveného na attritoru (obr. 26) ve větším množství potvrzují, že po této době je materiál téměř zbaven krystalických fází.



Obr. 25: XRD analýza vzorků mletých různou dobu.



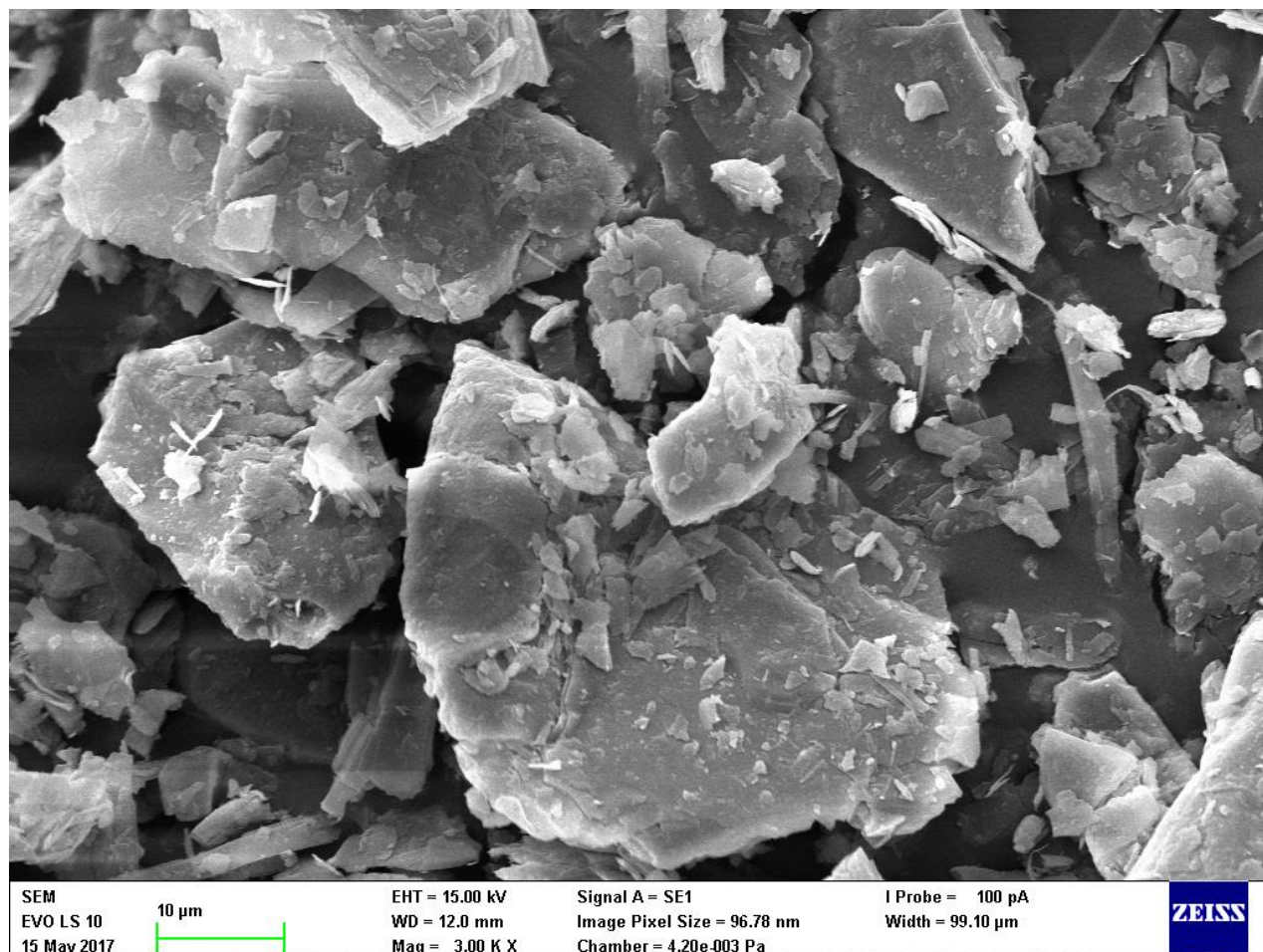
Obr. 26: Srovnání XRD analýzy původního materiálu (černá barva) a mletého materiálu (modrá barva).

4.2 Vliv mletí na strukturu materiálu

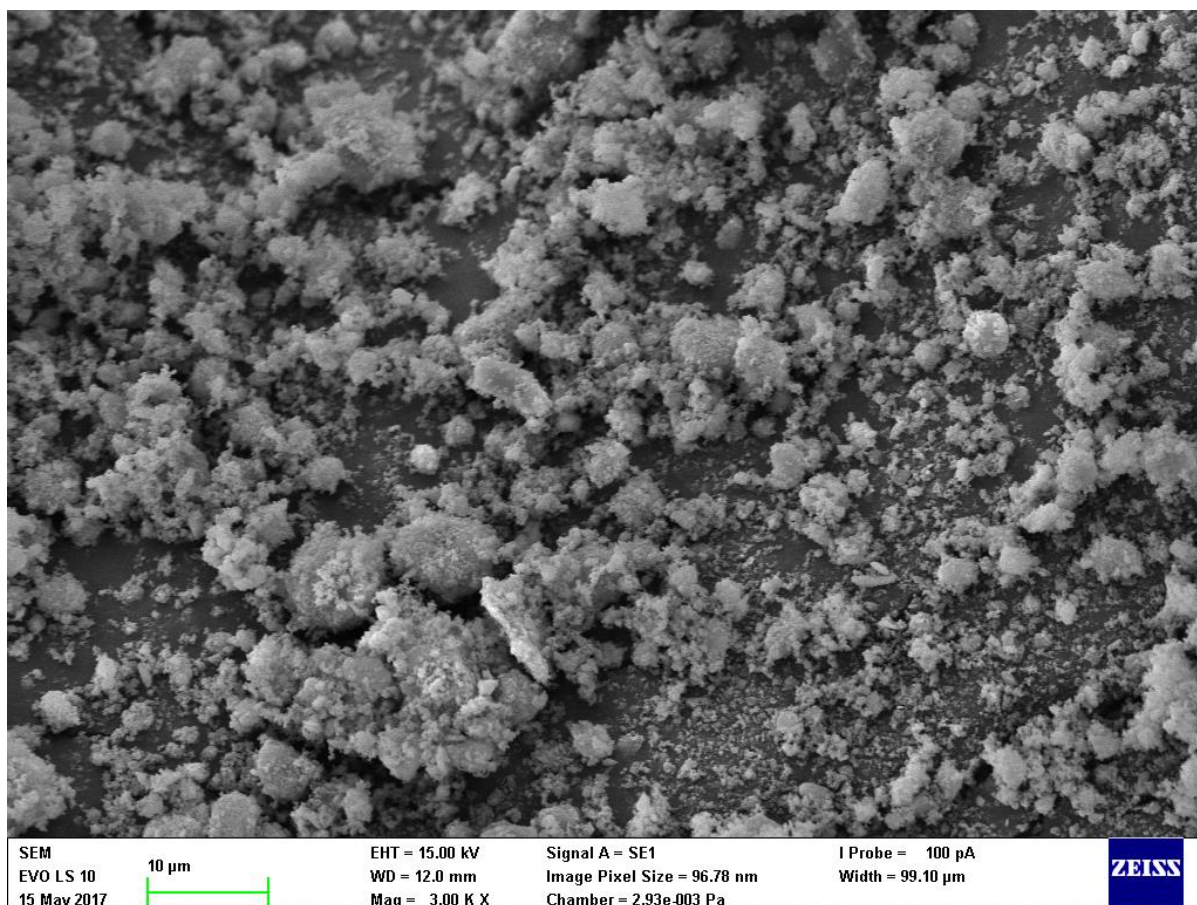
Zvolený (60 minut mletý) a původní materiál byli podrobeny zkoumání na SEM. Na snímcích je zřetelné, že mletím byla narušena struktura. V pomletém materiálu (Obr. 27) se již téměř nenachází šupinovitě útvary mastku, místo toho jsou zde přítomné menší částice kulovitého tvaru a jejich aglomeráty (Obr. 28; zeleně).

V rámci rentgenové analýzy vidíme, že po čase 60 minut je materiál téměř amorfní, ale nachází se zde drobné nepomleté krystalky (Obr. 28; červeně).

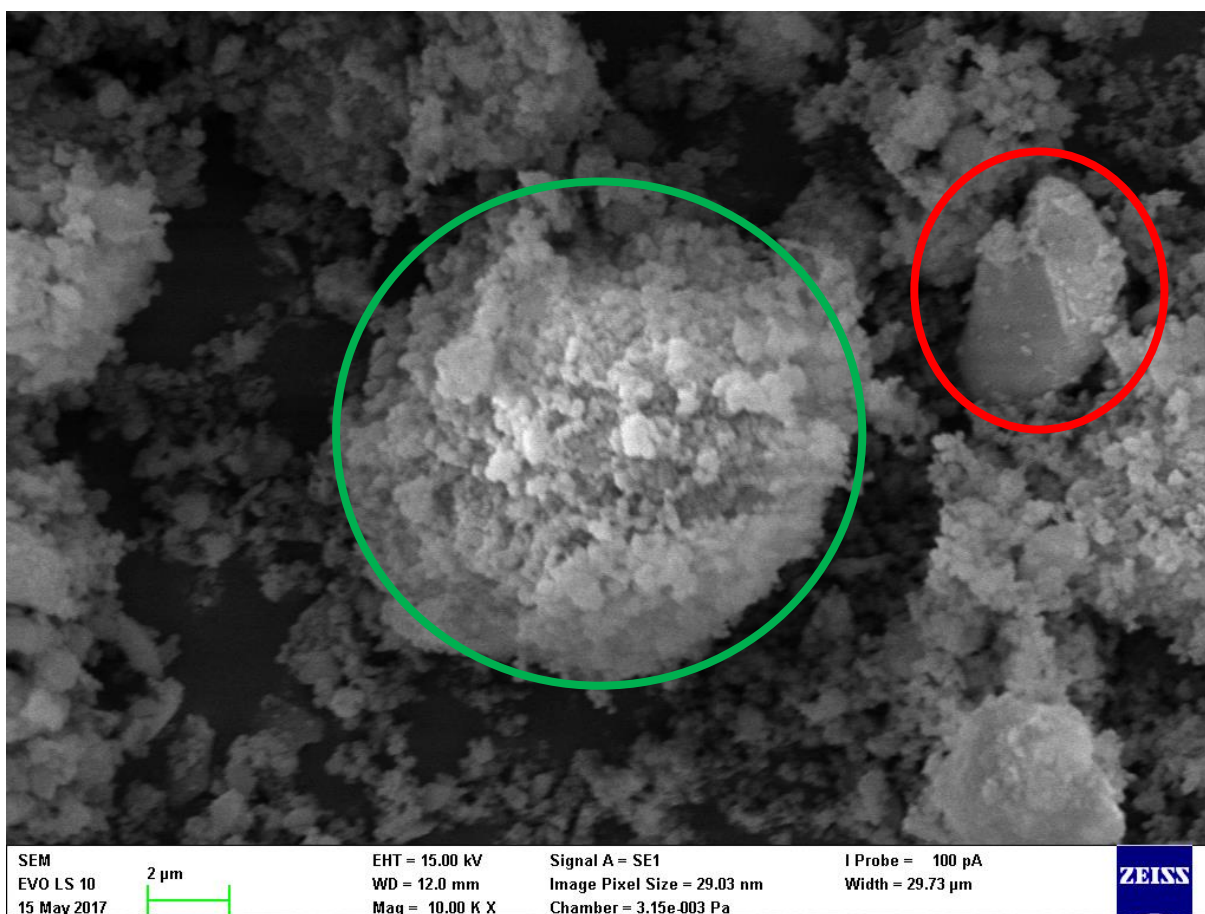
Velikost částic na snímku koresponduje s výsledky analýzy velikosti částic.



Obr. 27: Snímek SEM nepomletého mastku; zvětšení 3 000.



Obr. 28: Snímek SEM pomletého metamastku; zvětšení 3 000.



Obr. 29: Snímek SEM pomletého metamastku; zvětšení 10 000.

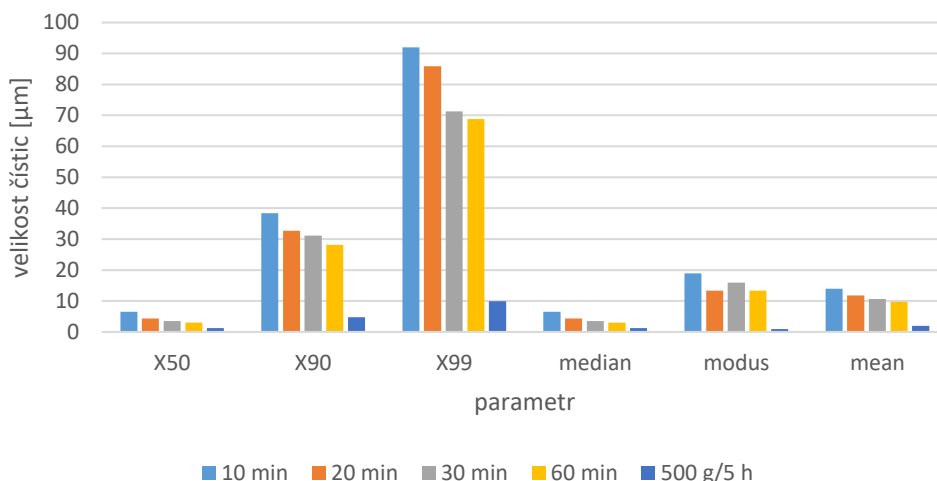
4.3 Vliv mletí na velikost částic

Po mechanickém zpracování mastku byly změřeny velikosti částic materiálu po různé době mletí. Z výsledků je patrné, že z počátku s narůstající dobou mletí dochází ke zmenšování částic. Tento trend můžeme sledovat do času 60 minut, ale u času mletí 90 minut je možné pozorovat nárůst velikosti částic. Lze se domnívat, že při tak dlouhém mletí se do okolí dostane téměř veškerá voda a účinkem vyšší vlhkosti a teploty se začnou tvořit aglomeráty, jež nejsou při měření velikosti částic dispergovány. Z toho důvodu jsou naměřené hodnoty u tohoto vzorku vyšší.

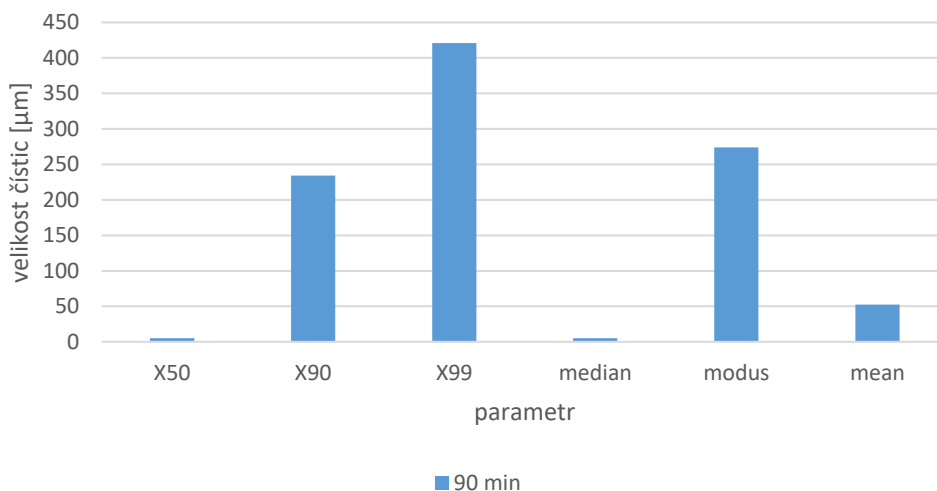
Pro přípravu většího množství (přibližně 500 g) metamastku byla tato navážka podrobena mletí po dobu 5 hodin. Z analýzy velikosti částic tohoto materiálu ale vyplývá, že premisa lineárního nárůstu doby mletí materiálu byla mylná. Velikosti částic 5× většího množství materiálu mletého 5× delší dobu jsou v porovnání s 60 minut mletým materiálem 3-7× menší.

Takto jemné pomletí materiálu je však pro potenciální průmyslové užití energeticky a časově mnohem náročnější a materiál by tak byl velmi drahý pro možné použití.

Na obrázku 30 jsou uvedeny a srovnány hodnoty $X_{50, 90, 99}$; hodnoty $X_{50, 90, 99}$ pro vzorek 90 minut mletý jsou na obrázku 31, neboť jsou tak vysoké, že v jednom grafu by oproti nim ostatní hodnoty zanikaly.



Obr. 30: Srovnání velikosti částic u vzorků mletých různou dobu.



Obr. 31: Srovnání velikosti částic u vzorků mletých 90 min.

4.4 Vliv mletí na měrný povrch částic

Dalším důležitým parametrem pro hodnocení tohoto nového materiálu je znalost jeho měrného povrchu. Pro experiment a tudíž i měření byl zvolen materiál s délkou mletí 60 minut mletí. Tento materiál byl podroben analýze měrného povrchu částic metodou BET za použití dusíku jako adsorbovaného plynu. Dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulce 3 a protokol z měření na obrázku 32.

Vzorek byl velmi obtížně měřitelný a k jeho odplynění bylo za potřeby vysokých teplot a dlouhých odplynovacích časů.

Tabulka 3: Změřené hodnoty měrného povrchu částic pomocí BET.

Měření	Doba analýzy [min]	M _{vzorku} [g]	V _{vzorku} [cm ³]	Povrch [m ² /g]
1	75,4	0,0762	0,01954	27,1705
2	121,2	0,0743	0,01905	28,2644

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03

```

Analysis
Operator:      xcparizekl   Date:2017/05/11   Report
Sample ID:     IND 250      Filename:         sttn_B_20170511_1.qps   Date:2017/05/15
Sample Desc:   Bc_Fridrich Comment:
Sample weight: 0.0762 g     Sample Volume: 0.01954 cc
Outgas Time:   8.0 hrs      OutgasTemp: 300.0 C
Analysis gas:  Nitrogen     Bath Temp: 273.0 K
Press. Tolerance:0.050/0.050 (ads/des)Equil time: 300/300 sec (ads/des)Equil timeout:600/600 sec (ads/des)
Analysis Time: 75.4 min     End of run: 2017/05/11 10:21:16 Instrument: Nova Station B
Cell ID:       8
  
```

```

Data Reduction Parameters
Adsorbate      Nitrogen      Temperature 77.350K

Molec. Wt.: 28.013      Cross Section: 16.200 Å2      Liquid Density: 0.808 g/cc

Relative      Volume @ STP      1 / [ W((P/Po) - 1) ]      Slope      Surf. Area
Pressure      P/Po      cc/g      m2/g
3.02193e-01      8.9458      3.8733e+01      128.1729      27.1705
  
```

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03

```

Analysis
Operator:      xcparizekl   Date:2017/05/12   Report
Sample ID:     Bc_Fridrich op   Filename:         sttn_B_20170512_1.qps   Date:2017/05/15
Sample Desc:   Bc_Fridrich opak Comment:
Sample weight: 0.0743 g     Sample Volume: 0.01905 cc
Outgas Time:   8.0 hrs      OutgasTemp: 300.0 C
Analysis gas:  Nitrogen     Bath Temp: 273.0 K
Press. Tolerance:0.050/0.050 (ads/des)Equil time: 500/500 sec (ads/des)Equil timeout:1000/1000 sec (ads/des)
Analysis Time: 121.0 min     End of run: 2017/05/12 14:27:13 Instrument: Nova Station B
Cell ID:       8
  
```

```

Data Reduction Parameters
Adsorbate      Nitrogen      Temperature 77.350K

Molec. Wt.: 28.013      Cross Section: 16.200 Å2      Liquid Density: 0.808 g/cc

Relative      Volume @ STP      1 / [ W((P/Po) - 1) ]      Slope      Surf. Area
Pressure      P/Po      cc/g      m2/g
3.01394e-01      9.2953      3.7135e+01      123.2120      28.2644
  
```

Obr. 32: Protokoly z analýzy BET.

4.5 Vliv mletí na objemovou hmotnost

V Hubbardově pyknometru byl pomocí přidavku isopropanolu měřen objem a hmotnost navážky metamastku. Z těchto naměřených hodnot byla stanovena objemová hmotnost metamastku jako $2,64 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$.

Hodnota objemové hmotnosti nepomletého mastku se podle místa původu a chemického složení pohybuje v rozpětí $2,58\text{--}2,83 \text{ g/cm}^3$ [30], resp podle jiných zdrojů $2,7\text{--}2,8 \text{ g/cm}^3$ [31]. Pro přesné posouzení vlivu mletí na změnu objemové hmotnosti materiálu byl původní mastek podroben stejnému stanovení. Objemová hmotnost původního materiálu byla $2,754 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$.

Snížení objemové hmotnosti při mletí je způsobeno několika faktory. Prvním je ztráta části molekul vody. Druhým je ztráta krystalické struktury během mletí. V krystalické struktuře jsou atomy pevněji sevřeny k sobě, protože atomy jsou přitahovány silně kovalentními vazbami na rozdíl od amorfního materiálu, kde spolu atomy interagují slaběji, převážně Van der Waalsovými silami.

Tabulka 4: Data pro stanovení objemové hmotnosti metamastku.

měření		$m_{\text{MM+p+iso}}$ [g]	$m_{\text{MM+p}}$ [g]	$\rho_{\text{iso}} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	$V_{\text{p}} \left[\text{cm}^3 \right]$	m_{MM} [g]	$V_{\text{MM}} \left[\text{cm}^3 \right]$	$\rho_{\text{MM}} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	
metamastek	1	53,2980	34,9750	0,7802	23,8045	0,8296	0,3194	2,5971	$\pm 0,0475$
	2	53,7557	35,6034			1,4580	0,5382	2,7089	
	3	53,1970	34,8255			0,6801	0,2573	2,6435	
	4	49,4475	30,6503	0,7817	24,3373	0,7842	0,2907	2,6973	
	5	49,5602	30,8254			0,9593	0,3705	2,5888	
	6	49,3953	30,5842			0,7181	0,2729	2,6309	
	7	49,4274	30,6326			0,7665	0,2938	2,6089	
						Průměr:	2,6393		
mastek	1	49,6422	30,9723	0,7817	24,3373	1,1062	0,4015	2,7550	$\pm 0,001$
	2	50,0656	31,5634			1,6973	0,6165	2,7530	
	3	49,6860	31,0335			1,1674	0,4238	2,7544	
							Průměr:	2,7541	

4.6 Vliv mletí na sorpční kapacitu materiálu

Pomocí dvou různých analýz byla měřena sorpční kapacita mastku a metamastku. Pomocí metody popsané v 3.7 byla sorpční kapacita u mastku stanovena na **0,13 mmol vyměněných iontů na 100 g** materiálu, u metamastku **13,96 mmol/100 g**. Tyto hodnoty byly srovnány s hodnotami stanovenými dle postupu 3.8, které byly stanoveny na **1,67 mmol/100 g** pro mastek a **16,11 mmol/100 g** pro metamastek.

Obě analýzy potvrzují, že materiál mletím nabývá rapidně na sorpční kapacitě. U měření sorpční kapacity byl nárůst **stonásobný** a u analýzy kationtové výměnné kapacity **desetinásobný**.

Již jak bylo zmíněno, kvůli své uzavřené struktuře neumožňuje mastek nijak významné výměny iontů (2.4.1). Narušením struktury mletím vznikl prostor pro přístup iontů a jejich sorpci na povrch materiálu.

Pro stanovení koncentrace iontů v roztoku byla zvolena metoda ICP-OES.

Tabulka 5: Data pro stanovení sorpční kapacity mastku a metamastku [mmol/100 g].

	měření	obsah iontů v NH ₄ Cl	rozpustné soli	zbytek iontů v NH ₄ Cl	sorpční kapacita	
mastek	1		0,2068	44,0021	0,2715	
	2	43,5238	0,2585	43,8108	0,0284	
	3		0,2068	43,8108	0,0801	
Průměr:					0,1267	± 0,128
metamastek	1		2,8438	26,5926	14,0874	
	2	43,5238	2,7921	26,7839	13,9478	
	3		2,7921	26,8795	13,8521	
Průměr:					13,9624	± 0,118

Tabulka 6: Data kationtové výměnné kapacity mastku a metamastku; koncentrace stanovena na ICP-OES.

	konc. Mg ²⁺ [mol/dm ³]	sorpční kapacita [mmol/100 g]
mastek	0,0015	1,6674
metamastek	0,0146	16,1131

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo prozkoumat fyzikální a chemické vlastnosti metamastku jako doposud málo prozkoumaného materiálu. V první části práce byla provedena měření a testy, které měly za úkol optimalizovat přípravu materiálu ve větším množství, vybrat vhodný typ mlýnu a optimalizovat čas mletí. Cílem bylo stanovit dobu mletí tak, aby výsledný produkt obsahoval co nejvíce amorfního podílu.

Ve druhé části práce byly zkoumány fyzikální vlastnosti materiálu jako jsou objemová hmotnost, měrný povrch a velikost částic. Dále byla zkoumána sorpční kapacita materiálu, která byla srovnávána s tzv. kationtovou výměnou kapacitou.

Experimentálně bylo potvrzeno, že attritor je vhodný mlýn pro efektivní přípravu metamastku. V porovnání s vibračním mlýnem, na kterém byl metamastek poprvé připraven, umožňuje attritor relativně rychlé zpracování většího množství materiálu. Rentgenová analýza potvrzuje, že materiál je po zpracování v attritoru dostatečně delaminovaný a téměř bez krystalických podílů.

Testováním různých dob mletí byla navržena optimalizace postupu zpracování. Po zpracování 100 g původní suroviny po dobu 60 minut vykazuje pomletý materiál podobné vlastnosti, jako materiál popsáný v patentu. Na snímcích elektronového mikroskopu SEM je jasně zřetelný amorfní charakter a kulovitý tvar částic pomletého materiálu oproti nepomletému.

Průběh termických analýz DTA a TGA ukazuje, že materiál je možné dobře dehydroxylovat až do teploty okolo 830 °C, kdy materiál ztrácí amorfní charakter a začíná se tvořit enstatit.

Při mletí dochází k postupnému zmenšení částic materiálu, ale od doby mletí 90 minut je zřetelný nárůst velikosti částic, protože dochází k intenzivnější aglomeraci částic do větších celků vlivem vlhkosti, jež pochází z upravovaného materiálu a kondenzuje na povrchu mletých částic.

U měřeného materiálu byl změřen měrný povrch. Ten se pohybuje v rozsahu 27-28 m²/g materiálu.

Mechanickým zpracováním materiálu a ztrátou krystalicky vázané vody dochází ke zmenšení objemové hmotnosti. Metamastek je přibližně o 0,1 g/cm³ lehčí než původní nepomletý mastek, což odpovídá i stechiometrii.

Mletím materiálu a narušením krystalických struktur se zvětšuje povrch metamastku a současně rapidně roste i jeho sorpční kapacita, vyjádřeno v číslech je sorpční kapacita metamastku cca 100x větší než u mastku. Sorpční kapacita byla stanovena podle ČSN 72 1076. Pro doplnění byla změřena i kationtová výměnná kapacita, podle ČSN ISO 11260. Výsledky této analýzy ukazují, že kationtová výměnná kapacita je u metamastku 10x vyšší než u mastku.

Tato práce a experimenty v ní provedené, by mohly v budoucnu přispět při hledání konkrétní aplikace tohoto mladého materiálu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PTÁČEK, Petr, Tomáš OPRAVIL, František ŠOUKAL, Jaromír HAVLICA, Jiří MÁSLKO a Jaromír WASSERBAUER. Preparation of dehydroxylated and delaminated talc: Meta-talc. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(8), 9055-9061 [cit. 2017-05-16]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.04.109. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884213005117>
- [2] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Druhé. Praha: ANTL/ALFA, 1988.
- [3] History of Ceramics. *The American Ceramic Society* [online]. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, 2015 [cit. 2017-05-11]. Dostupné z: <http://ceramics.org/learn-about-ceramics/history-of-ceramics>
- [4] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. Multimediální učební texty z mineralogie pro bakalářské studium. *Multimediální učební texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. b.r. [cit. 2017-03-13]. Dostupné z: <http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/ps09/9045979/web/index.html>
- [5] SiO2.svg. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SiO2.svg>
- [6] DAVIDOVITS, J. Geopolymers. *Journal of thermal analysis*. 1991, **37**(8), 1633-1656. DOI: 10.1007/BF01912193. ISSN 15728943. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01912193>
- [7] BUERGER, Martin Julian. The stuffed derivatives of the silica structures. *American Mineralogist*. 1954, **39**(7-8), 600-614.
- [8] WYBERG, Egon a A. F. HOLLEMAN. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Berlín, New York: Walter Gruyter Verlag, 1985. ISBN 3-11-007511-3.
- [9] MATÝSEK, Jiří a Miloš SUK. *Přehled minerálů a hornin* [online]. Brno: Pedagogická fakulta, Masarykova univerzita, 2007 [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/do/1499/el/estud/pedf/js10/minerals/web/pages/predmluva.html>
- [10] SCHAETZL, Randall J. a Michael L. THOMPSON. *Soils: genesis and geomorphology*. Druhé vydání. New York: Cambridge University Press, 2015. ISBN 11-070-1693-2. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=u-BwBwAAQBAJ&pg=PA59&lpg=PA59&dq=phyllosilicates+criteria&source=bl&ots=YiTwabi86J&sig=aZWvhAYOGXRD5SuGR4LyIW1lAXQ&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwjbu-i5svPQAhUCbRQKHTgaAeUQ6AEILzAD#v=onepage&q=phyllosilicates%20criteria&f=false>
- [11] Periclase. *RRUFF Project* [online]. Tucson AZ, USA: Mineral Data Publishing, 2001-2005 [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: <http://rruff.info/doclib/hom/periclase.pdf>
- [12] Clinocllore. *RRUFF Project* [online]. Tucson AZ, USA: Mineral Data Publishing, 2001-2005 [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: <http://rruff.info/doclib/hom/clinocllore.pdf>
- [13] PUTNIS, A. *An Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge University Press, 1992. ISBN 9780521429474. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=yMGzmOqYescC>

- [14] Phase Diagrams for Geoscientists. GASPARIK, T. *Phase diagrams for geoscientists: An atlas of the earth's interior*. Second edition. New York: Springer, 2014, s. 13-31. ISBN 978-1-4614-5775-6.
- [15] FOSTER, WILFRID R. High-Temperature X-Ray Diffraction Study of the Polymorphism of MgSiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*. 1951, **34**(9), 255-259. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1951.tb09127.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1951.tb09127.x>
- [16] SARVER, J. F. a F. A. HUMMEL. Stability Relations of Magnesium Metasilicate Polymorphs. *Journal of the American Ceramic Society*. 1962, **45**(4), 152-156. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1962.tb11110.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11110.x>
- [17] GALLÉGO, Jean-Christophe, Maguy JABER, Jocelyne MIEHÉ-BRENDLÉ a Claire MARICHAL. Synthesis of new lamellar inorganic–organic talc-like hybrids. *New J. Chem*. 2008, **32**(3), 407-412. DOI: 10.1039/B713004J. ISSN 1144-0546. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B713004J>
- [18] New Developments in Attritors. *PCI: Paint and Coatings Industry* [online]. Deerfield, IL, 2001 [cit. 2017-05-04]. Dostupné z: <http://www.pcimag.com/articles/84211-new-developments-in-attritors>
- [19] *FAQ Beginners Guide to Thermogravimetric analysis*. Walham: PerkinElmer, 2015. Dostupné také z: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/FAQ_Beginners-Guide-to-Thermogravimetric-Analysis_009380C_01.pdf
- [20] COATS, A. W. a J. P. REDFERN. Thermogravimetric analysis. A review. *The Analyst* [online]. 1963, **88**(1053), 906- [cit. 2017-05-11]. DOI: 10.1039/an9638800906. ISSN 00032654. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=an9638800906>
- [21] Q600 SDT Simultaneous Thermal Analyzer from TA Instruments. In: *LabCompare* [online]. b.r. [cit. 2017-05-16]. Dostupné z: <http://media.labcompare.com/m/1/product/9818914-400x300.jpg>
- [22] Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. *ChemPoint* [online]. Brno, 2011 [cit. 2017-05-14]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [23] Laser Diffraction. *Particle Size Analysis and Particle Shape Analysis by Sympatec* [online]. 2016 [cit. 2017-05-04]. Dostupné z: <http://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html>
- [24] Laserový analyzátor velikosti částic. In: *Centrum materiálového výzkumu* [online]. Brno, 2011 [cit. 2017-05-04]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganickych-pojiv/laserovy-analyzator-velikosti-castic/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [25] JANDEČKA, Petr, Soňa ŠTUDENTOVÁ, L. M. HLAVÁČ, Miroslav KVÍČALA, Vilém MÁDR a Slavomír HREZDÁK. Velikosti povrchu partikulárních látek. *Chemické listy*. 2011, (105), 146-155.

- [26] NOVA Surface Area Analyzer from Quantachrome Instruments. In: *LabCompare* [online]. b.r. [cit. 2017-05-16]. Dostupné z: <http://www.labcompare.com/1439-Surface-Area-Analyzer/4462-NOVA-Surface-Area-Analyzer/>
- [27] Vidět znamená vědět – elektronová mikroskopie. In: *ChemPoint* [online]. Brno, b.r. [cit. 2017-05-16]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/videt-znamená-vedet>
- [28] SOMMER, Lumír, Viktor KANICKÝ, Vítězslav OTRUBA a Jiří TOMAN. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. 1. vyd. Praha: Academia, 1992, 151 s. ISBN 8020002154.
- [29] HORIBA Scientific. In: *Dakila* [online]. b.r. [cit. 2017-05-16]. Dostupné z: <http://www.dakila.com/horiba.htm>
- [30] *Mindat.org* [online]. Keswick: Hudson Institute of Mineralogy, 1993-2017 [cit. 2017-04-29]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-35903.html>
- [31] Talc Mineral Data. *Mineralogy Database* [online]. 2014, b.r. [cit. 2017-05-14]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Talc.shtml#.WRioWuWLTRY>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PTP – Periodická tabulka prvků

tj. – to je

resp. – respektive

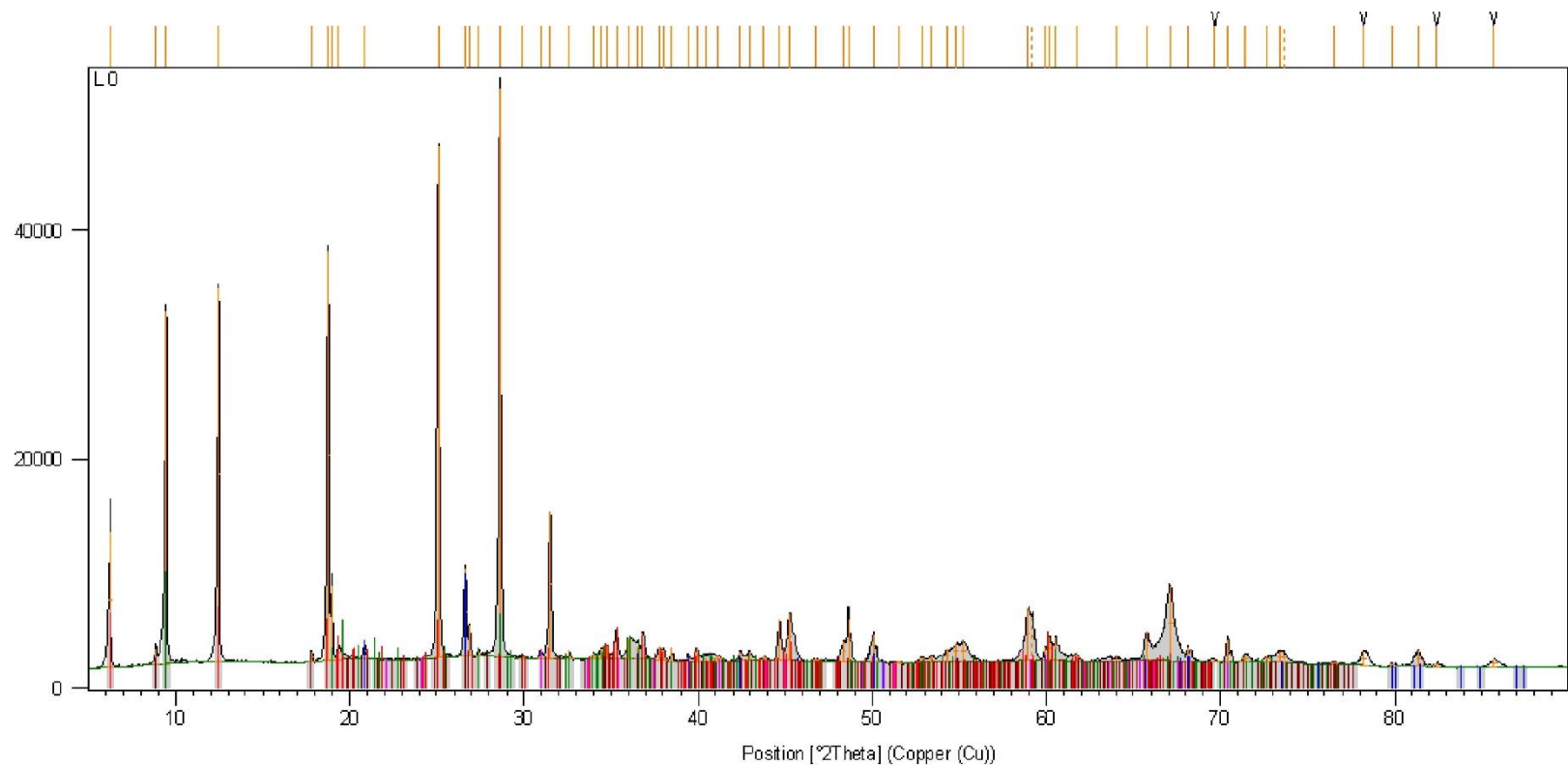
tzv. – takzvaný

PŘÍLOHY

Seznam příloh:

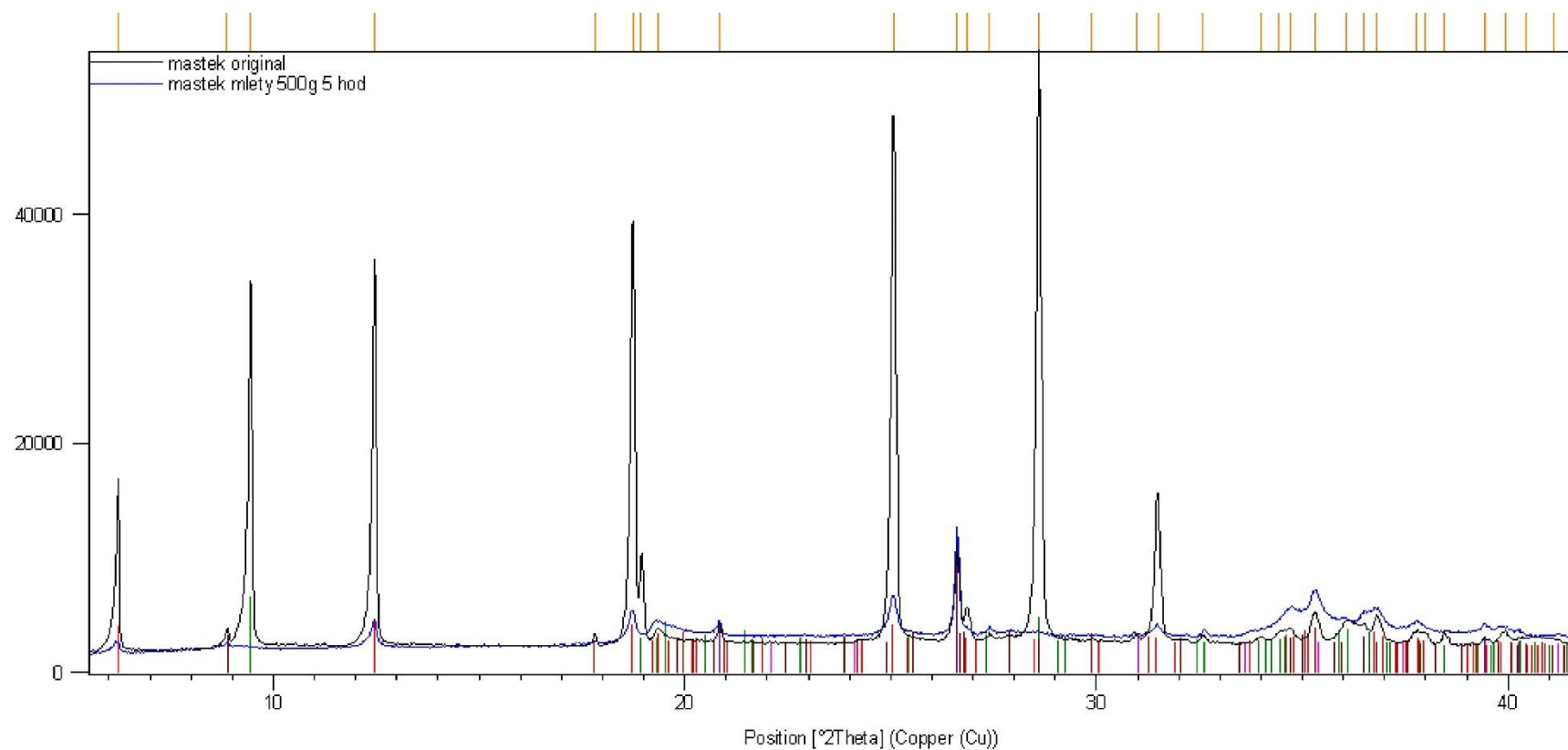
Příloha 1: Zvětšení srovnání XRD analýz materiálů mletých různou dobu (Obr. 25)

Příloha 2: Zvětšení srovnání XRD analýzy pomletého a nepomletého materiálu (Obr. 26)



Peak List
Si O ₂ ; Silicon Oxide; Quartz; SQ: 0 [%]; Hexagonal; P3221
Mg ₃ (Si ₂ O ₅) ₂ (OH) ₂ ; Magnesium Silicate Hydroxide; Talc 1A; SQ: 0 [%]; Anorthic; C-1
Mg _{4.882} Fe _{0.22} Al _{1.881} Si _{2.96} O ₁₀ (OH) ₈ ; Magnesium Iron Aluminum Silicate Hydroxide; Clinocllore (11b-4); SQ: 0 [%]; Anorthic; C-1
(K _{0.82} Na _{0.18}) (Fe _{0.03} Al _{1.97}) (Al Si ₃) O ₁₀ (OH) ₂ ; Potassium Sodium Iron Aluminum Silicate Hydroxide; Muscovite ZITMARG#1; SQ: 0 [%]; Monoclinic; C2/c
Ca Mg (C O ₃) ₂ ; Calcium Magnesium Carbonate; Dolomite; SQ: 0 [%]; Rhombohedral; R-3

Příloha 1: Zvětšení srovnání XRD analýz materiálů mletých různou dobu



Peak List
Si O ₂ ; Silicon Oxide; Quartz; SQ: 0 [%]; Hexagonal; P3221
Mg ₃ (Si ₂ O ₅) ₂ (OH) ₂ ; Magnesium Silicate Hydroxide; Talc 1A; SQ: 0 [%]; Anorthic; C-1
Mg _{4.882} Fe _{0.22} Al _{1.881} Si _{2.96} O ₁₀ (OH) ₈ ; Magnesium Iron Aluminum Silicate Hydroxide; Clinoclare (11b-4); SQ: 0 [%]; Anorthic; C-1
(K _{0.82} Na _{0.18}) (Fe _{0.03} Al _{1.97}) (Al Si ₃) O ₁₀ (OH) ₂ ; Potassium Sodium Iron Aluminum Silicate Hydroxide; Muscovite 2/ITMRG#1; SQ: 0 [%]; Monoclinic; C2/c
Ca Mg (C O ₃) ₂ ; Calcium Magnesium Carbonate; Dolomite; SQ: 0 [%]; Rhombohedral; R-3

Příloha 2: Zvětšení srovnání XRD analýzy pomletého a nepomletého materiálu.